

Europium-dotierte Langasite mit der Struktur von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}$, $\text{M} = \text{Si, Ge, Ti, Sn, Hf, Zr}$ und Variationen als rot-emittierende LED-Leuchtstoffe

Europium-doped langasites with the structure of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}$, $\text{M} = \text{Si, Ge, Ti, Sn, Hf, Zr}$ and its variations as red-emitting LED phosphors



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation von

Annemarie Reinhardt, M.Sc.

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Dreizler

Darmstadt 2020

Annemarie Reinhardt: Europium-dotierte Langasite mit der Struktur von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}$,
M = Si, Ge, Ti, Sn, Hf, Zr und Variationen als rot-emittierende LED-Leuchtstoffe

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: nbn:de:tuda-tuprints-114488

Tag der Einreichung: 20. November 2019
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2020

Veröffentlicht unter CC-BY 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses>



Für meine Familie.



Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2014 bis Oktober 2018 unter der Betreuung von Frau Prof. Dr. Barbara Albert bei Merck KGaA in Darmstadt durchgeführt.

Veröffentlichungen

A. Zych, A. Reinhardt, B. Albert, Metal-to-metal charge transfer emission, its mechanism and quenching in $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{:Ce}^{3+}$, *J. Alloys Compd.*, 723, **2017**, 30-35.

A. Zych, A. Reinhardt, Tin-Based Langasites Activated With Europium, Patent EP20170174094, **01.06.2017**.

A. Reinhardt, A. Zych, I. Köhler, B. Albert, Disordered langasites $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}\text{:Eu}^{3+}$ (M= Si, Ge, Ti) as red-emitting LED phosphors, *Dalton Trans.*, 47, **2018**, 5703-5713.

A. Reinhardt, A. Zych, I. Köhler, B. Albert, Ordered langasites $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}\text{:Eu}^{3+}$ (M= Zr, Hf, Sn) as red-emitting LED phosphors, *J. Lumin.*, DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116833, **2019**.

Danksagung

Zuerst gilt mein Dank besonders Prof. Dr. Barbara Albert. Sie gab mir die Freiheit, meine wissenschaftliche Arbeit in der Industrie anzufertigen. Bei jeglichen Fragestellungen stand sie mir stets mit Rat und Tat zur Seite.

Auf industrieller Seite danke ich der Firma Merck KGaA und dort vor allem der ehemaligen Lighting-Abteilung. Die selbstverständliche Aufnahme von mir in eurem Team hat mich sehr begeistert. Dabei sind Dr. Ingo Köhler und Dr. Aleksander Zych ausdrücklich zu erwähnen. Sie ermöglichten mir meine interessante Aufgabenstellung, förderten und forderten mich. Ebenfalls gilt mein Dank den Merck-Mitarbeitern Dr. Mathias Rapphahn und Dr. Stefan Tews, die mich in Greifswald jedes Mal willkommen hießen. Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Jüstel und seinem Arbeitskreis für die fachlichen Diskussionen und der Bereitstellung von Messequipment.

Mein größter Dank gebührt meiner Familie, meinem Mann Dr. Simon Stahl, Dr. Maren Bechthold und Dr. Peter Eberhardt. Ohne sie wäre meine akademische Laufbahn in diesem Maße nicht möglich gewesen. Vielen Dank, dass ihr immer für mich da seid.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	3
2.1.1	Begriff	3
2.1.2	Lumineszenz der Lanthanoide	4
2.1.3	Eu ³⁺ als Emitter.....	8
2.1.4	Leuchtstoffe	12
2.1.4.1	Anforderungen an einen LED-Leuchtstoff	14
2.1.4.2	Rot-emittierende Leuchtstoffe	17
2.1.5	Licht-emittierende Diode.....	20
2.1.5.1	Aufbau und Funktionsweise.....	20
2.1.5.2	Erzeugung von weißem Licht.....	23
2.1.6	Quenching der Lumineszenz.....	26
2.1.7	Charge-Transfer-Übergänge	29
2.2	Präparative Methoden.....	32
2.2.1	Festkörpersynthese	32
2.2.2	Bau von Phosphor-konvertierten LEDs	34
2.3	Charakterisierungsmethoden	35
2.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	35
2.3.1.1	Messdurchführung.....	35
2.3.1.2	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen	35
2.4	Spektroskopische Untersuchungen.....	36
2.4.1	Diffuse Reflexion	37
2.4.2	Fluoreszenzspektroskopie	38
2.4.3	Quanteneffizienz	39
2.5	Rasterelektronenmikroskopie	41
2.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	41
2.7	Messung von Phosphor-konvertierten LEDs.....	42
2.8	N-O-Analyse	43
3	Spezieller Teil	44
3.1	Eu³⁺-dotierte Langasite als LED-Phosphore: Stand der Literatur	44
3.2	Synthese und Untersuchung der ungeordneten Langasite La₃Ga₅SiO₁₄:Eu³⁺, La₃Ga₅GeO₁₄:Eu³⁺ und La₃Ga₅TiO₁₄:Eu³⁺	49

3.2.1	Kristallographische Untersuchung	50
3.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	53
3.2.2.1	Diffuse Reflexionsmessungen	53
3.2.2.2	Emissionsspektren	57
3.2.2.3	Anregungsspektren	65
3.2.2.4	Abklingzeiten	71
3.2.2.5	Quanteneffizienzen	72
3.2.2.6	Untersuchung der angefertigten LEDs mit Bestimmung des Farbpunkts	74
3.2.3	Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerung	77
3.3	Synthese und Untersuchung der geordneten Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$	78
3.3.1	Kristallographische Untersuchung	79
3.3.2	Spektroskopische Charakterisierung	82
3.3.2.1	Emissionsspektren	84
3.3.2.2	Anregungsspektren	93
3.3.2.3	Abklingzeiten	96
3.3.2.4	Quanteneffizienzen	98
3.3.2.5	Fertigung und Charakterisierung von LEDs mit Bestimmung des Farbpunkts	100
3.3.3	Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerung	101
3.4	Oxidsulfide $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-x}\text{S}_x:\text{Eu}^{3+}$	102
3.4.1	Motivation und Stand der Literatur	102
3.4.2	Synthese Schwefel-substituierter Langasite	103
3.4.2.1	Synthese und Untersuchung von $\text{LaNH}_4(\text{SO}_4)_2$	104
3.4.2.2	Versuche zur Synthese von Schwefel-substituierten Langasiten	105
3.4.2.3	Spektroskopische Untersuchung von schwefelhaltigen Langasiten inklusive rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und Bestimmung des Schwefelgehalts durch energiedispersive Röntgenspektroskopie	108
3.4.3	Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	114
3.5	Oxidnitride $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-1,5x}\text{N}_x:\text{Eu}^{3+}$	114
3.5.1	Motivation und Stand der Literatur	114
3.5.2	Synthese und N-O-Analyse von Stickstoff-substituierten Langasiten	116
3.5.3	Charakterisierung der stickstoffsubstituierten Langasite	120
3.5.4	Spektroskopische Untersuchungen	122
3.5.5	Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	124
4	Zusammenfassung und Ausblick	125
5	Literatur	128

6	Abbildungsverzeichnis	140
7	Anhang	145
7.1	Gauß-Anpassungen der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionsübergänge von 20% Eu dotiertem LGSi, LGGe und LGTi	145
7.2	Gauß-Anpassungen der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionsübergänge von 20% Eu dotiertem LGSn, LGHf und LGZr	148

1 Einleitung

Licht ist für das Leben auf der Erde von essentieller Bedeutung. Die emittierte Strahlung der Sonne ermöglicht seit über 1,5 Milliarden Jahren¹ die Photosynthese von Bakterien¹⁻⁴ und Pflanzen^{5,6}. Auch für den Menschen wäre die visuelle Wahrnehmung oder die circadiane Rhythmik⁷ ohne Licht nicht möglich.

Um Licht in die Dunkelheit zu bringen, verwendeten Menschen bereits seit Jahrtausenden Feuer und Kerzen bzw. Öllampen. Durch Wissenschaft und Technik gelang es, sichere, elektrische Formen von kontrollierbaren Lichtquellen zu entwickeln. Ende des 19. Jahrhunderts fand dank *Edison* und *Swan*⁸ die Glühbirne den Weg in die Haushalte. Mit ihrem breiten Emissionsspektrum besaß ihr Licht eine hervorragende Farbwiedergabe. Allerdings lag auch ein erheblicher Teil der Emission im Infrarotbereich, wodurch lediglich ein sehr geringer Energiebeitrag zum Beleuchten beitrug. Eine deutliche Effizienzsteigerung konnte mit der 1938 von *General Electric*⁹ auf den Markt gebrachten Fluoreszenzlampe erreicht werden. Anders als bei der Glühbirne handelte es dabei nicht mehr um kontinuierliche Emission, sondern um Emissionen im blauen, grünen und roten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die additive Mischung der Emissionsfarben durch das menschliche Auge ermöglicht den Eindruck von weißem Licht. Dieses wird bis heute durch die Verwendung von verschiedenen Leuchtstoffen¹⁰, wie Eu^{2+} -aktiviertem $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (blau), $(\text{Sr,Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl,F})\text{:Sb}^{3+}$ (grün) und $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (rot), die sich in der Lampe befinden, erreicht. Da sich aber Lücken im Spektrum der Fluoreszenzlampen befinden, leiden die Farbwiedergabewerte.

Eine spätere, revolutionäre Lichtquelle stellt die Licht-emittierende Diode dar. Nach jahrzehntelanger Forschung verschiedener Wissenschaftler¹¹ gelang es den Nobelpreisträgern des Jahres 2014¹² *Nakamura*, *Asaki* und *Amano* eine hocheffiziente blaue LED herzustellen. Durch Kombination dieser LED mit einem gelb emittierenden Leuchtstoff, wie Yttrium-Aluminium-Granat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ (YAG:Ce), entstand eine effiziente weiße Lichtquelle. Dieses Konzept zeigt viele Vorteile gegenüber den zuvor verwendeten Beleuchtungsarten, so dass es diese immer weiter aus den Haushalten verdrängte. Die höheren Lebensdauern und die geringere Verbrauchsenergie der LED-Technik führen zur Verringerung des weltweiten Energiebedarfs sowie des CO_2 -Austoßes. Auch gesetzlich wurde die Umrüstung auf LEDs in vielen Ländern festgehalten. Mit der EU-Lampenverordnung¹³ trat am 1. September 2018 die letzte Stufe ein, wonach seit diesem Zeitpunkt ein Produktionsverbot von Halogenlampen im EU-Raum herrscht. In den vorherigen Stufen wurden bereits Glühbirnen und Fluoreszenzlampen verboten.

Heutzutage findet als kostengünstige Variante die blaue LED mit YAG:Ce immer noch Verwendung. Allerdings besitzt das Spektrum dieser Verbindung eine geringe Emission im

roten Bereich, wodurch optimierungsbedürftige Farbwiedergaben und Farbtemperaturen resultieren. Um Defizite zu beheben, könnten Leuchtstoffmischungen, bestehend aus z.B. einem grünen und roten Phosphor, verwendet werden. Zurzeit werden wenige kommerziell erhältliche rote Leuchtstoffe angeboten, darunter nitridische Verbindungen, die mit divalentem Europium aktiviert sind.¹⁴ Auch ein Mn^{4+} -versetztes Fluorid findet Verwendung.¹⁵ Jedoch sind die Synthesebedingungen für beide Materialklassen schwierig. Auch zeigen die nitridischen Materialien Reabsorptionen anderer Leuchtstoffe und „verlieren“ Emission im roten Bereich, da ein Teil für das menschliche Auge nicht mehr sichtbar ist. Im Fall des Fluorids verhindert eine zu lange Abklingzeit und zu geringe Materialstabilität, dass es als idealer Leuchtstoff gilt. Die Suche nach einem roten LED-Leuchtstoff zur Erzeugung von weißem Licht ist immer noch ein aktuelles Forschungsthema. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, ein neues Leuchtstoffsystem zu finden, welches nach violett-blauer Anregung rot emittiert. Dafür wurde das trivalente Lanthanoid Europium als Aktivator gewählt, in zahlreiche Wirtsgitter eingebracht und spektroskopisch untersucht. Die Gruppe der Langasite zeigte dabei ein hohes Potential, worauf erstmals die Eu^{3+} -dotierten Verbindungen $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}$ mit $\text{M} = \text{Si, Ge, Ti, Sn, Hf}$ und Zr mit variierendem Eu-Gehalt synthetisiert, spektroskopisch charakterisiert und schließlich in eine LED verbaut wurden. Dieses Vorgehen ermöglichte eine Einschätzung der Materialien als potentielle LED-Phosphore. Auch fanden anionische Variationen des Wirtsgitters durch Schwefel und Stickstoff statt, um die Absorption dieser Leuchtstoffe zu erhöhen.

2 Allgemeiner Teil

2.1.1 Begriff

Der Begriff „Lumineszenz“ wurde erstmals 1888 von dem deutschen Physiker *Eilhardt Wiedemann* genutzt. Er unterschied damit zwischen „heißem Licht“, welches bei der Erwärmung von Feststoffen und Flüssigkeiten zu sehen war (*Planck*’sche Strahler) und „kaltem Licht“, der sogenannten Lumineszenz.¹⁶ *Wiedemann* teilte diese, nach der Art der Lumineszenzentstehung, in sechs verschiedene Kategorien ein, die Photolumineszenz, Thermolumineszenz, Elektrolumineszenz, Kristalllumineszenz, Tribolumineszenz und Chemilumineszenz.¹⁷ Diese Einteilung, erweitert allerdings u.a. um die Radiolumineszenz und Kathodenlumineszenz, wird heute noch verwendet (Tabelle 1).¹⁸

Tabelle 1: Unterschiedliche Lumineszenzarten mit zugehöriger Anregungsquelle und Anwendungsbeispiel.

Lumineszenztyp	Anregungsquelle	Beispiel
Photolumineszenz	Photonen	Fluoreszenzlampen
Thermolumineszenz	Wärme	Dosimeter zur Messung ionisierender Strahlung
Elektrolumineszenz	Elektrisches Feld	LED
Kristalllumineszenz	Auskristallisation	Bariumbromat
Tribolumineszenz	Mechanische Energie	Klebestreifen
Chemilumineszenz	Chemische Reaktion	Oxidation von Luminol
Radiolumineszenz	α -, β -, γ - und Röntgenstrahlung	CaWO ₄
Kathodenlumineszenz	Elektronenstrahl	Braunsche Röhre

Die Lumineszenz stellt eine Absorption von Energie in angeregte Zustände und darauf erfolgende Relaxation von elektromagnetischer Strahlung dar. Die Photolumineszenz wird durch Licht aktiviert. Sie lässt sich, je nach der Dauer des angeregten Zustands, in Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterteilen.¹⁹ Bei der Fluoreszenz wird ein Material durch Absorption eines Photons in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Dieser angeregte Zustand bleibt für einige Nanosekunden erhalten (Fluoreszenzlebensdauer), bis er schließlich durch thermische Dissipation in den Schwingungsgrundzustand übergeht (Abbildung 1a). Diese Schwingungsübergänge stellen strahlungslose Übergänge dar. Anschließend findet nach dem *Franck-Condon*-Prinzip^{20, 21} ein vertikaler elektronischer Übergang vom angeregten Zustand in einen Schwingungszustand des Grundzustands statt. Dies geschieht durch spontane Emission. Im Gegensatz zur Phosphoreszenz finden bei der Fluoreszenz ausschließlich erlaubte Übergänge ohne Spinumkehr statt. Der

Phosphoreszenzmechanismus gleicht zunächst dem der Fluoreszenz, jedoch kann das System nach Anregung in den Singulettzustand oder auch in einen Triplettzustand übergehen (Abbildung 1b). Nach der Photonenabsorption finden strahlungslose Übergänge statt, bis zum sogenannten Intersystem Crossing. An diesem Punkt besitzen die Singulett- und Triplettpotentialkurven denselben Kernabstand, und ein strahlungsloser Übergang mittels Spin-Bahn-Kopplung kann erfolgen. Damit ändert sich die Multiplizität des immer noch angeregten Elektrons. Nach weiterer Schwingungsrelaxation und dem Erreichen des Schwingungsgrundzustands, kann aufgrund eines Spinverbots nicht direkt eine spontane Emission stattfinden. Erst durch erneutes Intersystem Crossing und der daraus resultierenden zeitlichen Verzögerung (Sekunden bis Stunden) erfolgt die Emission in den Grundzustand. Unabhängig vom Fluoreszenzmechanismus findet die Absorption, im Gegensatz zur Emission, in höheren Energiebereichen statt, da durch Schwingungsübergänge Wärme an das umliegende System abgegeben wird (*Stokes-Verschiebung*).²²

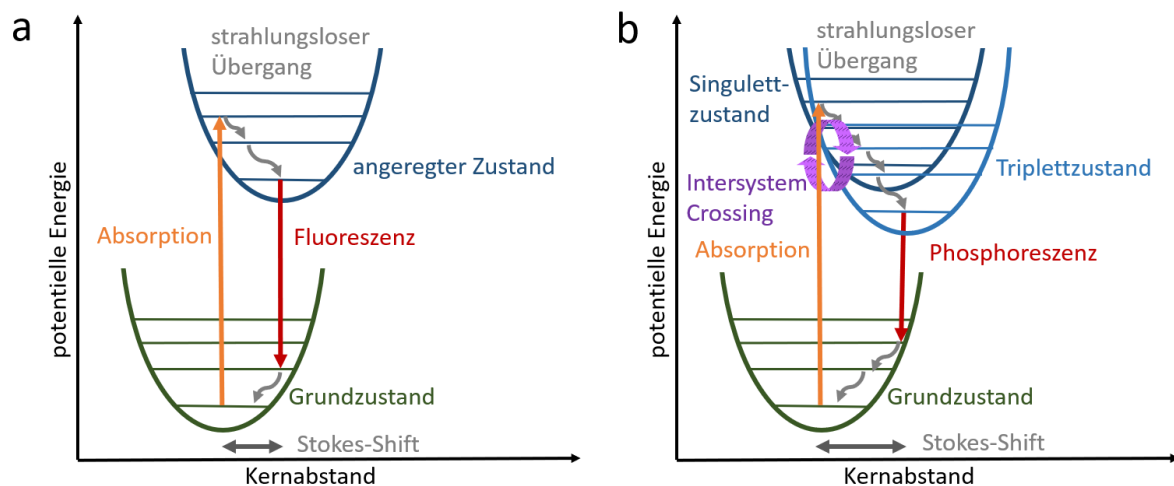


Abbildung 1: Schematische Darstellung des (a) Fluoreszenz- und (b) Phosphoreszenzmechanismus in einem Konfigurationskoordinationsdiagramm.

2.1.2 Lumineszenz der Lanthanoide

Als Lanthanoide werden das der 3. Gruppe des Periodensystems angehörende Element Lanthan sowie die darauffolgenden Seltenerdelemente Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium bezeichnet. Sie besitzen die Ordnungszahlen 57 bis 71. Der Name Seltenerdmetalle erscheint aufgrund der relativen Häufigkeit einiger Mitglieder irreführend. Alle Elemente besitzen zwei s-Elektronen in der äußersten Schale. Die

zweitäußersten Schale ist gefüllt mit zwei s-Elektronen, sechs p-Elektronen und keinem d-Elektron (Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) bzw. einem d-Elektron (La, Ce, Gd, Lu).²³ Innerhalb der Lanthaniodreihe wird die 4f-Schale aufgefüllt, beginnend bei La^{3+} bzw. Ce^{3+} mit $n = 1$ Elektron und abschließend bei Yb^{2+} bzw. Lu^{3+} mit $n = 14$ Elektronen. Die 4f-Elektronen liegen energetisch tiefer in einer Unterschale, umgeben von den gefüllten 5s- und 5p-Orbitalen. Damit sind die 4f-Elektronen nicht direkt an Bindungen mit Liganden beteiligt. Dennoch besitzen die umgebenden Liganden einen sichtbaren Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften der f-f-Übergänge.²⁴ Zur Beschreibung der 4f-elektronischen Struktur kann die *Russell-Saunders-Kopplung* $^{2S+1}L_J$ herangezogen werden. Dabei ist L definiert als die Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahl (Bahn-Bahn-Kopplung) und S als die Gesamt-Spinquantenzahl (Spin-Spin-Kopplung). Durch vektorielle Kopplung von S und L wird die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J (Spin-Bahn-Kopplung) errechnet.

$$^{2S+1}L_J \quad (\text{Gl. 1})$$

J kann Zahlen von $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ annehmen, und die Spinmultiplizität entspricht $2S+1$. Die Anzahl der möglichen 4f-elektronischen Strukturen N kann durch die Anzahl der Elektronen n ($0 \leq n \leq 14$) ermittelt werden (Tabelle 2).²⁵

$$N = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (\text{Gl. 2})$$

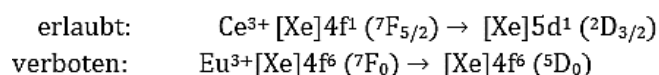
Tabelle 2: Auswahl an trivalenten Lanthanoiden mit zugehöriger Elektronenzahl n und möglicher Anzahl elektronischer Strukturen N .

Ln^{3+}	La^{3+}	Pr^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}	Er^{3+}	Lu^{3+}
n	0	2	6	9	11	14
N	1	91	3003	2002	364	1

Durch die Anwendung der *Hund'schen Regel* kann die Elektronenkonfiguration des Grundzustands erhalten werden, wobei der Term mit der höchsten Multiplizität am energetisch tiefsten liegt. Bei gleicher Multiplizität bestimmt der größte L-Wert (höchster Drehimpuls) das niedrigste Energieniveau.²³ Somit gelten für den Grundzustand bei $n \leq 6$, $J = |L-S|$, $n = 7$, $J = S$ und $n \geq 8$, $J = |L+S|$. Die genauen Energiewerte der einzelnen elektronischen Niveaus werden in Verbindungen auch durch die Koordinationsumgebung

und das Ligandenfeld beeinflusst. Das *Dieke*-Diagramm (Abbildung 2) ermöglicht eine Vorhersage der 4f-4f-Übergänge mit den dazugehörigen Energieniveaus bis zu einer Energie von 40000 cm⁻¹. Aufgetragen sind die trivalenten Lanthanoidionen Ce³⁺ bis Yb³⁺, wobei der Grundzustand jedes Ions mit der *L-S*-Notation angegeben ist. Bei den mit einem schwarzen Halbkreis gekennzeichneten Niveaus wird Emission beobachtet. Energiezustände mit einer gestrichelten Linie liegen außerhalb des dargestellten Energiebereichs. Die Strichstärke mit der die Niveaus dargestellt sind, lässt auf die Größe des Kristallfelds schließen. Wie bereits erwähnt, schirmen 5s- und 5p-Orbitale die 4f-Orbitale vor der Ligandenumgebung ab, wodurch lediglich geringe Bandverbreitungen auftreten. Im sichtbaren Spektralbereich von 12500 bis 25000 cm⁻¹ sind zahlreiche Energieübergänge vorhanden. Diese Übergänge unterliegen allerdings gewissen quantenmechanischen Auswahlregeln, wodurch nicht jeder elektronische Übergang in einem Spektrum verzeichnet werden kann. Grundsätzlich sind nach *Laporte*²⁶ 4fⁿ-4fⁿ-Übergänge paritätsverboten.

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ (nicht } J=0 \rightarrow J=0) \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \text{ (nicht } L=0 \rightarrow L=0) \\ g &\rightarrow u, u \rightarrow g \end{aligned} \quad (\text{Gl. 3})$$



Besetzt allerdings das Ln-Ion einen Platz im Kristall oder Komplex ohne Inversionssymmetrie, kann dieses Verbot aufgelockert werden. Dadurch weisen, im Vergleich zu den erlauben f-d-Übergängen, f-f-Übergänge neben den schmalen Halbwertsbreiten auch geringere Intensitäten auf. Bei den sogenannten hypersensitiven 4f-4f-Übergängen können hingegen ligandenabhängige Feinstrukturen vermessen werden.²⁷ Neben den (eigentlich) verbotenen 4f-4f-Übergängen sind auch erlaubte 4fⁿ-4fⁿ⁻¹ 5d¹-Übergänge bei Lanthanoidionen zu beobachten. 5d-Orbitale sind, im Gegensatz zu den 4f-Orbitalen, nicht abschirmt und tragen somit zur Verbindungsbildung bei. Dies erklärt eine starke Beeinflussung der elektronischen Niveaus von den vorhandenen Liganden. Die zwei Haupteffekte stellen dabei der nephelauxetische Effekt (kovalenten Wechselwirkungen) und die Kristallfeldaufspaltung (ionische Wechselwirkungen) dar. Der nephelauxetische Effekt dient als Beweis für kovalente Metall-Liganden-Bindungen, da im Vergleich zu einem gasförmigen Ion die Elektron-Elektron-Abstoßung eines Metall-Ligand-Komplexes Abminderung erfährt. Als Folge der d-Elektronendelokalisation resultiert eine effektive

Vergrößerung der Metallorbitale.^{23, 28, 29} Dabei gilt, je kovalenter das Wirtsgitter ist, desto geringer ist die benötigte Anregungsenergie des Ln-Ions.

Bei der Kristallfeld-Theorie handelt es sich um ein elektrostatisches Modell, bei dem die Liganden als negative Punktladungen angesehen werden, die die d-Orbitale der Kationen beeinflussen. Durch das Einbringen eines Kations in ein Ligandenfeld mit bestimmter Geometrie destabilisieren diese Liganden die d-Orbitale unterschiedlich stark, worauf eine Energieaufspaltung der Orbitale resultiert. Die Größe der Aufspaltung hängt dabei u. a. von der Anzahl der Liganden, der geometrischen Anordnung, der Ladung und Oxidationsstufe der Kationen ab.^{23, 30}

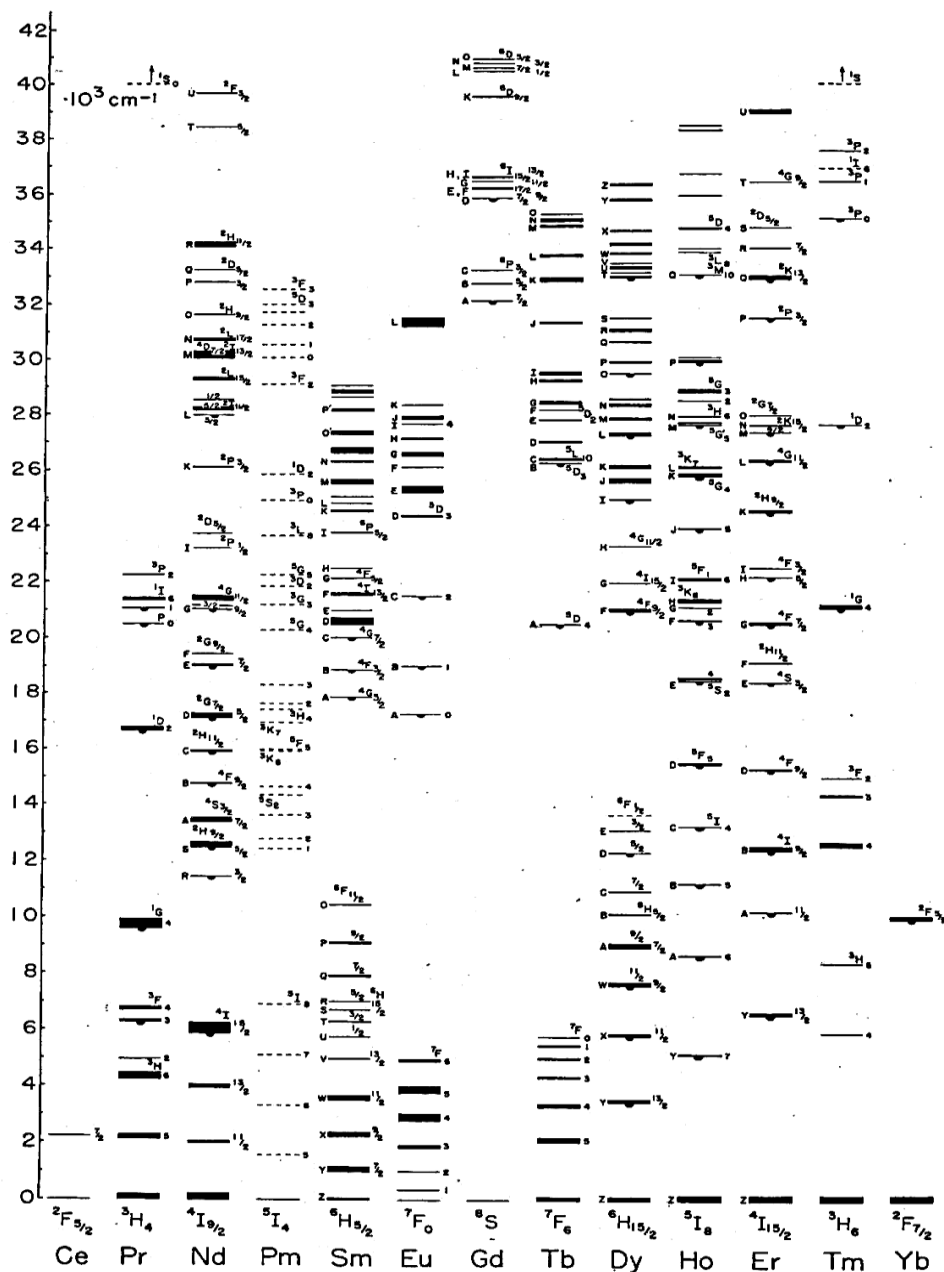


Abbildung 2: Dieke-Diagramm³¹ zur Veranschaulichung der 4f-Energieniveaus. Reprinted with permission from the Optical Society.

Eine weitere Möglichkeit, eine breitbandige Lanthanoidemission zu erhalten, ist der $4f^n-4f^{n+1}L^{-1}$ -Ladungstransfer (engl.: charge transfer, CT) über einen Liganden L. Auch diese CT-Übergänge stellen quantenmechanisch erlaubte Übergänge dar und können vor allem bei leicht zu oxidierenden Lanthanoiden beobachtet werden (z.B. Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+}).³²

2.1.3 Eu^{3+} als Emitter

Europium ist ein Bestandteil der Lanthanoidgruppe. Es kommt in den Oxidationsstufen +II und +III vor, von denen +III die stabilere Form ist.³³ Die Stabilität von Eu^{2+} ist mit der Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^7$ zu erklären, bei der eine halbbesetzte 4f-Schale vorliegt. Zur Erläuterung der Energieniveaufspaltung dient Abbildung 3. Durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (*Coulomb*-Wechselwirkung) spaltet das Eu^{3+} -Energieniveau in die spektroskopischen Terme 7F , 5D und 5L auf. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkungen können die spektroskopischen Energieniveaus erhalten werden. Der Grundzustandsterm von Eu^{3+} wird mit Hilfe der *Russel-Saunders*-Terminologie (Grenzfall der schwachen Spin-Bahn-Kopplung) als 7F_J -Zustand mit den Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses $J=0, 1, \dots, 5, 6$ beschrieben.

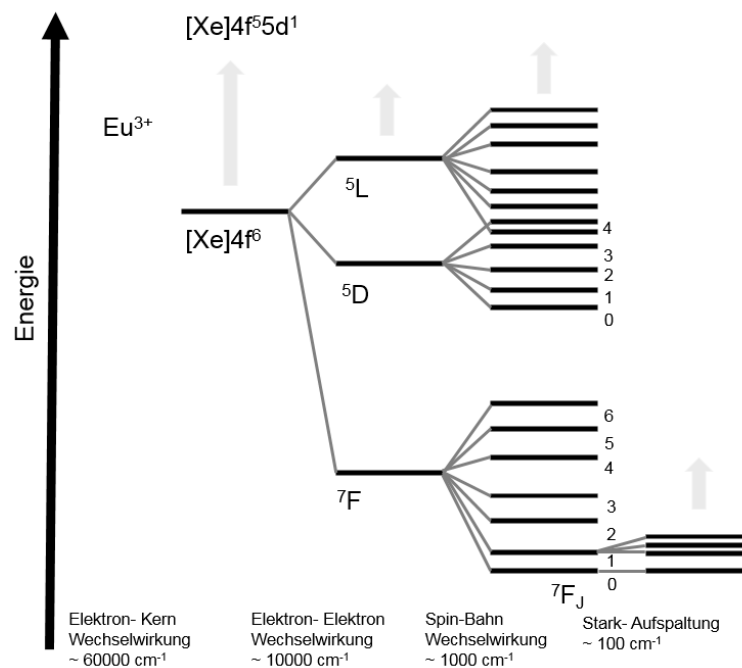


Abbildung 3: Aufspaltung der Eu^{3+} -Energieniveaus mit zugehöriger Größenordnung.

Durch das Einbringen in ein Ligandenfeld und die resultierende Störung des elektrischen Felds erfolgt die *Stark*-Aufspaltung. Die Anzahl der *Stark*-Niveaus hängt von der Symmetrie

des Feldes (Punktgruppe) ab, weshalb mittels spektroskopischer Untersuchungen auch Rückschlüsse auf das herrschende Ligandenfeld gezogen werden können.³⁴ Durch Absorption bestimmter Energien können Elektronen in die energetisch höher liegenden Energieniveaus 5D_J , 5L_J und 5H_J angeregt werden (Abbildung 2). Aus diesen angeregten Zuständen erfolgt die strahlungsfreie Relaxation in das 5D_0 -Niveau. Von dort findet eine meist strahlende Relaxation in den Grundzustand statt (Abbildung 1). Die Emissionslinien der elektronischen Übergänge von 5D_0 nach 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 und 7F_4 liegen bei ca. 580 nm, 590 nm bis 600 nm, 609 nm bis 620 nm, 650 nm und 700 nm. Die Übergänge von 5D_0 nach 7F_5 und 7F_6 liegen im nahen IR-Bereich und sind im Vergleich zu den Übergängen nach $^7F_{0-4}$ schwach ausgeprägt. Wie bereits erwähnt, werden die 4f-Orbitale von den umgebenden 5s- und 5p-Orbitalen abgeschirmt, somit besitzt Eu^{3+} eine vom Ligandenfeld fast unabhängige rote $[\text{Xe}]4f_n \rightarrow [\text{Xe}]4f_n$ -Emission. Diese Lumineszenz ist nicht nur in anorganischen Wirtsmaterialien sichtbar, sondern auch in organischen Eu^{3+} -Komplexen.³⁵⁻³⁷ Die wohl bedeutendste Anwendung findet sie in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX), einem Phosphor in Leuchtstoffröhren.³⁸ Auch als Sicherheitsmerkmal ist Europium in der Tinte von Euro-Banknoten zu finden.³⁹

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, sind die elektronischen 4f-4f-Übergänge nach *Laporte* (gleiche Parität) verboten. Jedoch weisen die $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2-6}$ -Übergänge als induzierte elektronische Dipolübergänge teils deutliche Emissionen auf. Das Paritätsverbot gilt vor allem für 4f-4f-Übergänge in der Gasphase. Durch die Wechselwirkung mit einem Ligandenfeld kommt es zu einer Beimischung energetisch höher liegender Zustände, wodurch sich die Parität ändert. Es tritt somit eine Lockerung des Verbots ein. Der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang besitzt einen magnetischen Dipolcharakter und ist daher paritätserlaubt. Im Vergleich zu den elektronischen Übergängen weist die Emission der magnetischen Übergänge eine geringere Intensität auf. Jedoch ist diese Übergangswahrscheinlichkeit in erster Näherung unabhängig von der kristallographischen Umgebung des Eu^{3+} -Ions.⁴⁰ Daher können Emissionsspektren ähnlicher Eu^{3+} -Verbindungen mittels des 5D_0 - 7F_1 -Übergangs normiert werden. Allgemein kann die Auswertung eines Eu^{3+} -Absorptions- und Emissionsspektrums Informationen über die herrschende Symmetrie der jeweiligen kristallographischen Lage, die Kristallfeldaufspaltung, aber auch Informationen über mögliche Unordnung im Kristall liefern.⁴¹ So zeugt z.B. eine deutliche $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emission von einem energetisch niedrigliegenden $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Ladungsübergang, dessen Wellenfunktionen mit der des eigentlich verbotenen $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs interagiert^{42, 43} Durch Mischung dieser Wellenfunktionen kann eine Auflockerung des Verbots beobachtet werden. Dies geschieht dennoch lediglich bei den Punktgruppen C_{nv} , C_n und C_s .⁴⁴ Die $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -

Emission verzeichnet die schmalsten Halbwertsbreiten der 4f-4f-Übergänge, wodurch sich eine Asymmetrie oder Spaltung des Peaks leicht erkennen lässt. Die Anzahl der vorhandenen $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergänge verdeutlicht die Anzahl der von Eu^{3+} besetzten kristallographischen Lagen in einem System.^{45, 46} Herrscht allerdings eine ausgeprägte Ähnlichkeit der Eu^{3+} -Nachbarschaften, kann auch lediglich eine Verbreiterung des Peaks zu verzeichnen sein.⁴⁷ Neben der Möglichkeit der Normierung spiegelt die Aufspaltung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs die direkte Kristallfeldaufspaltung des 7F_1 -Energieniveaus wider, wobei mehr als drei Emissionslinien auf ein System mit mehreren Eu^{3+} -Plätzen deuten. Der aussagekräftigste Übergang, der sogenannte hypersensitive $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang, verdeutlicht die herrschende Eu^{3+} -Symmetrie und Ligandenumgebung. Besetzt Eu^{3+} eine kristallographische Lage ohne Inversionszentrum, dominiert dieser $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang bei ca. 615 nm. Es resultiert eine rote Emission.^{48, 49} Bei einer Lage mit Inversionszentrum stellt der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang die intensivste Emission dar, wodurch eine orange Emission erfolgt.⁵⁰ Der $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ -Übergang zeigt aufgrund der *Judd-Ofelt*-Theorie meist geringe Intensität, wodurch diese Emission bei der Auswertung häufig wenig Berücksichtigung erfährt. Bei der Analyse des elektronischen $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs sollte die Emissionsintensität den Intensitäten der anderen Übergänge gegenübergestellt werden. Besitzt Eu^{3+} in dem zu untersuchenden System D_{4d} -Symmetrie, dominiert die $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Emission die übrigen Übergänge.⁵¹ Neben der Symmetrie beeinflusst die chemische Zusammensetzung des Wirtsgitters die Intensität der Emission. Untersuchungen an Eu^{3+} -dotierten Phosphat- und Granatwirtsgittern zeigten, dass eine Elektronegativitätszunahme der Kationen zu einer Intensitätssteigerung der $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Emission führte.⁵² Die $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ -Übergänge werden in vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen nicht diskutiert, da sie sehr geringe Intensitäten aufweisen. Außerdem liegen die zugehörigen Emissionen in einem Wellenlängenbereich von 740 bis 770 nm bzw. 810 bis 840 nm und damit (teils) außerhalb der Sensitivitätskurve des menschlichen Auges (Abbildung 4).

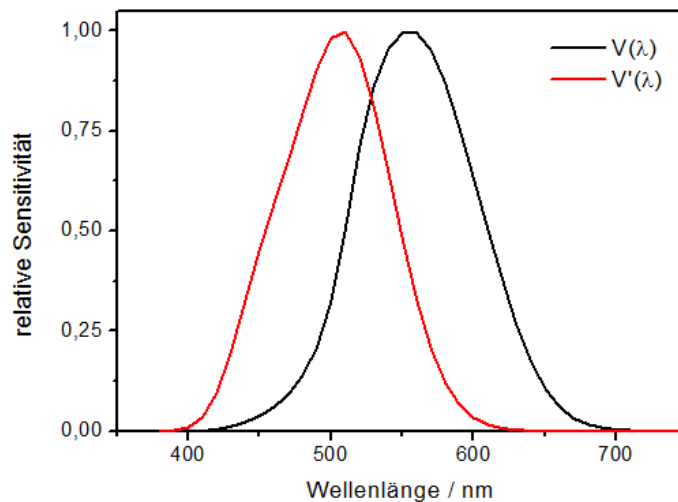


Abbildung 4: Darstellung der Hellempfindlichkeitskurve des menschlichen Auges bei Tageslicht $V(\lambda)$ und Dämmerung $V'(\lambda)$.

In Abhängigkeit von der Tageszeit gibt es zwei relative spektrale Hellempfindlichkeitsgrade des Auges. Die Hellempfindlichkeitskurve bei Tageslicht $V(\lambda)$ besitzt ein Maximum bei 555 nm. Beim Dämmer- bzw. Nachtsehen besitzt das Auge eine maximale Empfindlichkeit $V'(\lambda)$ von 507 nm. Unterhalb von 400 nm und oberhalb von 650 bzw. 700 nm nimmt die Empfindlichkeit des Auges stark ab. Somit werden Emissionen in diesem Bereich nur bedingt wahrgenommen.

In Abbildung 5 ist beispielhaft ein Emissionsspektrum eines Eu^{3+} -dotierten Langasites ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) zu sehen. Die Emissionspeaks können den Übergängen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ zugeordnet werden, wobei $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ die intensivste Emission darstellt. Somit handelt es sich um ein rot-emittierendes System, bei dem Eu^{3+} eine kristallographische Lage ohne Inversionszentrum besetzt.

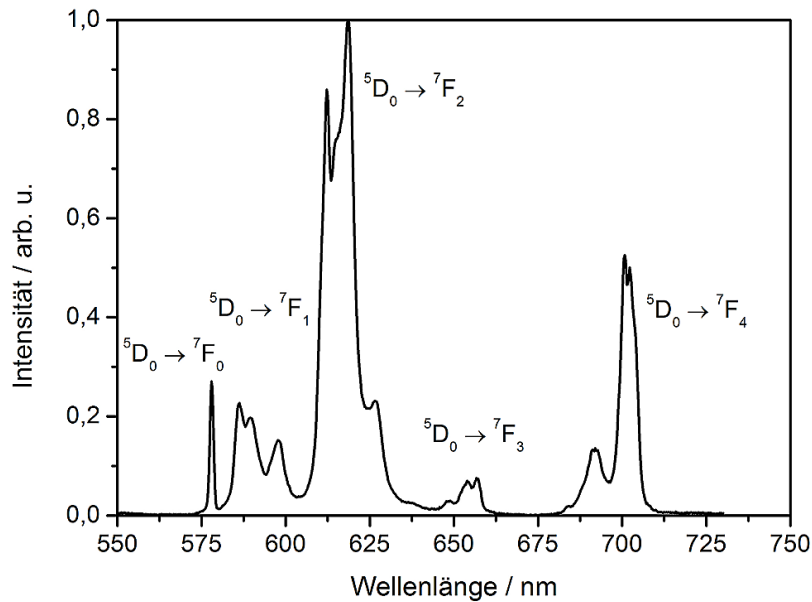


Abbildung 5: Beispiel eines Eu^{3+} -Emissionsspektrums mit den zugehörigen Übergängen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$.

2.1.4 Leuchtstoffe

Als Leuchtstoff werden meist anorganische Festkörper bezeichnet, die eine Lumineszenz aufweisen. Diese sogenannten Phosphore können vom UV- bis zum IR-Bereich emittieren. Ein Leuchtstoff besteht aus einem Wirtsgitter, in das ein Dotierungsmittel eingebracht wird. Diese geringen Mengen an Störstellen entstehen durch Substitution eines Wirtsgitterkations durch einen Aktivator. Durch Bestrahlen des Phosphors mit Licht einer bestimmten Wellenlänge oder eines Wellenlängenbereichs absorbiert zumeist der Aktivator, seltener auch das Wirtsgitter, diese Energie (Abbildung 6).⁵³

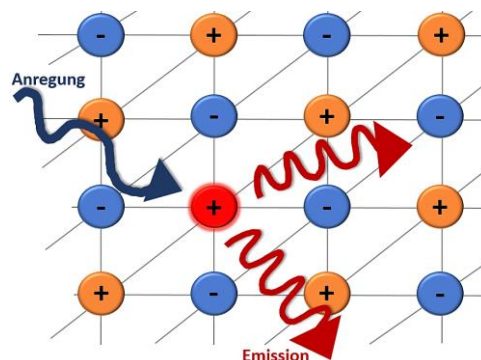


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Kristalls mit Kationen (orange) und Anionen (blau). Bei Anregung absorbiert der Aktivator (rot) Energie, um sie dann als Emission wieder auszustrahlen.

Bei einer Absorption durch das Kristallgitter gelangt die aufgenommene Energie mittels Energietransfer zum Dotanden. Daraufhin findet eine Emission geringerer Energie ausgehend vom Aktivator statt. Die Prozesse des Energietransfers, vom Wirtsgitter zum Aktivator, können in zwei Kategorien unterteilt werden. Während des ersten Prozesses findet eine Bewegung von freien Elektronen, Löchern, oder Elektron-Loch-Paaren statt, die die Anregungsenergie auf den Aktivator übertragen. Beim zweiten Prozess kann die vom Sensibilisator (Wirtsgitter, aber auch Defektstellen) absorbierte Energie mittels quantenmechanischer Resonanz zu einem Aktivator übertragen werden.^{54, 55}



Um die Wahrscheinlichkeit eines Energieübertrags zu erhöhen, sollten sich der Aktivator und Sensibilisator in räumlicher Nähe befinden.

Zur Anforderung des Wirtsgittermaterials gehört eine passende Bandlücke, damit bei der Anregung des Dotanden keine Elektronenleitung durch das Leitungsband des Wirtsgitters stattfinden kann. Daher eignen sich vor allem Silicate, Oxidnitride und Aluminate.⁵⁶ Auch sollte bei der Synthese des Wirtsgitters auf eine hohe Kristallinität sowie möglichst keine Defekte oder Farbzentren geachtet werden. Defekte oder Farbzentren können zur Verringerung der Emission führen (Kapitel 2.1.6).

Als Aktivator zeigen vor allem die Ionen der Lanthanoide hervorragende Eigenschaften (Kapitel 2.1.2), aber auch einige Übergangsmetallionen wie Mn^{4+} können als Dotierungsmittel dienen.⁵⁷ Die Auswahl des Aktivators erfolgt je nach benötigter Emissionswellenlänge. Emissionen, die auf 4f-4f-Übergänge zurückzuführen sind, sind größtenteils unabhängig vom Wirtsgittermaterial. Findet allerdings eine Anregung aus 5d-Orbitalen statt, wie z.B. bei Ce^{3+} oder Eu^{2+} , können Emissionen in einem Wellenlängenbereich von Nah-UV bis in den roten Bereich erzeugt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammenstellung einiger Aktivatoren mit den zugehörigen Emissionswellenlängen.

Ion	Emission
Ce^{3+}	n-UV bis rot
Eu^{2+}	n-UV bis rot
Tm^{3+}	450 nm (blau)
Tb^{3+}	545 nm (grün)
Eu^{3+}	615 nm (rot)

2.1.4.1 Anforderungen an einen LED-Leuchtstoff

Ein wichtiges Anwendungsgebiet von mikro- oder nanoskaligen Phosphoren stellt die Herstellung von weiß-emittierenden LEDs dar. Um einen geeigneten Leuchtstoff für diese Anwendung zu entwickeln, müssen viele Vorraussetzungen erfüllt werden. Bei einer Phosphor-konvertierten LED (vgl. Kapitel 2.1.5.2) wird ein Teil des oder das vollständige von der LED emittierte Licht von einem oder mehreren Leuchtstoffen absorbiert und anschließend als Licht geringerer Energie wieder ausgestrahlt. Daher sollte ein Leuchtstoff durch die von der LED emittierten Wellenlängen anregbar sein. Ideal dazu wäre eine Überlappung des Phosphorabsorptionsmaximums mit dem Emissionsmaximum des LED-Chips. Dadurch wäre die Voraussetzung für eine hohe Energiekonversion gewährleistet, was wiederum zu hohen Quantenausbeuten des Leuchtstoffs führen kann. Die Quantenausbeute (Quanteneffizienz, QE) spiegelt die Effizienz der Lumineszenz eines Leuchtstoffs wider. Dabei wird zwischen der internen Quanteneffizienz iQE und der externen Quanteneffizienz eQE unterschieden.

$$iQE = \frac{n(\gamma_{em})}{n(\gamma_{abs})} \qquad eQE = \frac{n(\gamma_{em})}{n(\gamma_{pump})} \quad (Gl\ 5)$$

Während die iQE das Verhältnis zwischen der Anzahl der absorbierten $n(\gamma_{abs})$ und emittierten Photonen $n(\gamma_{em})$ darlegt, spiegelt die eQE das Verhältnis zwischen der Anzahl eintreffender $n(\gamma_{pump})$ und emittierter Photonen wider.^{58, 59} Daraus folgt $iQE \geq eQE$. In dieser Arbeit wird QE als Synonym für iQE verwendet. Ein marktfähiger Leuchtstoff weist eine Quantenausbeute von mindestens 90% auf. Die Verwendung eines niedereffizienteren Materials bedingt eine größere Leuchtstoffeinwaage, um dieselbe Lichtauskopplung zu erhalten. Auch bedeutet dies aufgrund der nicht wieder aus der LED emittierten Energie eine steigende Wärmeentwicklung. Außerdem kann ab einer bestimmten Schichtdicke des Konvertermaterials nicht mehr genug Licht ausgekoppelt werden und die Effizienz der weißen LED sinkt weiter.

Eine weitere wichtige Anforderung an einen Leuchtstoff ist die thermische Stabilität. Während des Betriebs einer LED können Temperaturen von 150 °C und mehr erreicht werden. Diese Wärmeentwicklung bedingt Auswirkungen zum einen auf das Wirtsgitter und zum anderen auf den Aktivator bzw. dessen Lumineszenz. Bei steigender Temperatur sollte das Wirtsgitter stabil sein, da sich durch eine Veränderung der Zusammensetzung oder vorliegenden Kristallstruktur auch die Farbe der Emission ändert. Wie bereits in den Kapiteln 2.1.2 und 2.1.3 erwähnt, sind vor allem die f-d-Emissionen der Aktivatoren stark von deren chemischer Umgebung abhängig. So zeigen die Emissionsbanden z.B. von $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ eine

Verschiebung von bis zu 11 nm (0,06 eV) bei einer Erhöhung der Temperatur auf 300 °C, was zu einer sichtbaren Veränderung der Farbwahrnehmung führt.⁶⁰ Damit ein einheitliches System und eine einheitliche Darstellungsform von Farbe vorliegt, veröffentlichte 1931 die Internationale Beleuchtungskommission (CIE = *Commission Internationale de l'Eclairage*) das Normfarbsystem (Abbildung 7).⁶¹ Es beinhaltet alle vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farben in einem x,y-Koordinatensystem, wodurch die Farbe eindeutig als ein Datenpunkt beschrieben werden kann. Im erwähnten Beispiel $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ konnte eine deutliche Rotverschiebung von $(x,y) = (0,2942, 0,4543)$ auf $(0,3168, 0,4287)$ bei einer Erhöhung auf 300 °C verzeichnet werden.⁶⁰

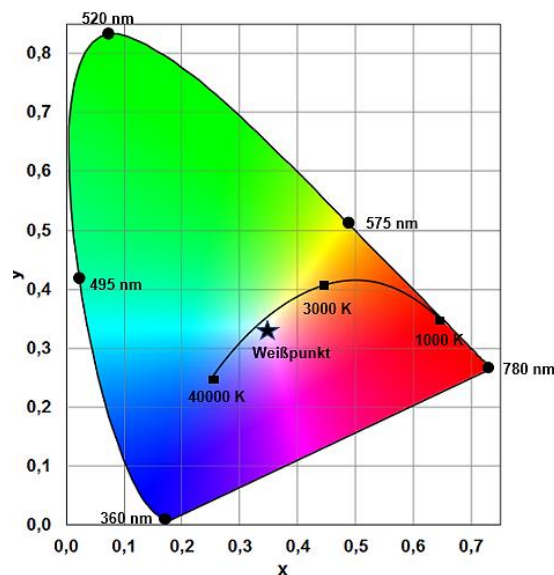
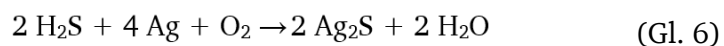


Abbildung 7: Darstellung des CIE 1931-Normfarbsystems. Die durchgezogene Linie stellt die Strahlungstemperatur eines *Planck'schen* Strahlers dar. Außerdem besitzt die Grafik eine Markierung des Weißpunkts und einige Wellenlängenangaben.

In Leuchtstoffen mit 4f-4f-Linienemittern, wie z.B. Eu^{3+} , besitzt die chemische Umgebung einen weitaus geringeren Einfluss auf die Position der Emissionslinien, jedoch auf deren Existenz und Intensität. Durch eine Temperaturerhöhung des Wirtsgitters kann eine Symmetrieveränderung des Lumineszenzzentrums zu relativen Veränderungen der Emissionsintensität führen. Da sich die endgültige Emissionsfarbe eines Phosphors aus dem Integral des gesamten Emissionsspektrums errechnen lässt, führen Intensitätsänderungen oft auch zur Änderung des x,y-Farbpunkts. Daher muss für einen marktreifen LED-Leuchtstoff ein temperaturstabiler Farbpunkt bis mindestens zur Betriebstemperatur gewährleistet werden. Auch darf sich diese Farbstabilität über die Lebensdauer der LED (über 50000 h

Betriebszeit⁶²⁾ hinweg nicht verändern. Eine weitere temperaturbezogene Anforderung besteht in der konstanten Emissionsintensität. Jedes Leuchtstoffsystem besitzt einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Lumineszenzintensität. Ab einer gewissen Umgebungstemperatur ist ein Abfall der Intensität zu verzeichnen. Diese Temperaturlöschung (engl.: temperature quenching, TQ) wird in der Literatur meist als $T_{1/2}$ -Wert angegeben, wobei er die Temperatur angibt, bei der die Intensität 50% des Ausgangswerts besitzt. Somit sollte für eine LED-Anwendung dieser Wert möglichst hoch sein. YAG:Ce ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$), ein oft verwendeter gelber Leuchtstoff, besitzt beispielsweise einen Quenchingwert von $T_{1/2} > 420\text{ °C}$ ⁶³ und liegt damit weit über der LED-Betriebstemperatur.

Neben der Stabilität bei hohen Temperaturen sollte außerdem die Inertheit gegenüber O_2 , CO_2 , H_2O und Stabilitäten bei Anregungsdichten von 100-200 W/cm² gegeben sein.⁶⁴ Auch sollte keine Reaktion zwischen dem Phosphor und dem ihn umgebenden Silikon stattfinden. Problematisch sind vor allem sulfidische Leuchtstoffe, wenn bei höheren Temperaturen und vorhandener Luftfeuchtigkeit eine Zersetzung des Wirtsmaterials mit gleichzeitiger H_2S -Freisetzung droht. Diese Reaktion führt zu einer Schwärzung des Silberreflektors der LED und dementsprechend zur Verringerung der Lichtausbeute und Lebensdauer.⁶⁵



Eine Verbesserung kann mit Hilfe einer Beschichtung mittels Atomlagenabscheidung⁶⁶ z.B. von Al_2O_3 auf problematische Leuchtstoffe erzielt werden. Diese stabilisiert den Phosphor und schützt ihn gegenüber seiner chemischen Umgebung.^{62, 67}

Desweiteren ist bei der Wahl des Aktivators (und Wirtsgitters) auf die Emissionslebensdauern zu achten. Nach der Absorption durch das von der LED emittierten Lichts durch das Lumineszenzzentrum befindet sich der Aktivator in einem angeregten Zustand. In diesem Zustand findet keine Emission statt. Erst nach einer gewissen Zeit (Abklingzeit τ) erfolgt die Emission und somit der Rückgang in einen Schwingungszustand des Grundzustands. Bei erlaubten 5d-4f-Übergängen betragen die Abklingzeiten ns bis μs , wohingegen verbotene 4f-4f-Übergänge einen Zeitraum von mehreren μs bis ms benötigen. Bei hohen Anregungsdichten besteht nun die Möglichkeit der Verarmung der Aktivatorgrundzustände, wenn diese zu lange Abklingzeiten besitzen. Während des LED-Betriebs würde dies bedeuten, dass zu diesem Zeitpunkt eine gesättigte Leuchtstoffemission vorhanden ist. Der oft verwendete Aktivator Ce^{3+} besitzt in Abhängigkeit von der Konzentration und Wirtsgitter eine Lumineszenzlebensdauer von 40-70 ns⁶⁸ und ist damit geeignet als lumineszierende Spezies.

Eine weitere zu erfüllende Voraussetzung ist die Applizierbarkeit des anorganischen Pulvers während des LED-Herstellungsprozesses. Je nach Produktionsverfahren und LED-Typs variieren diese Anforderungen. Generell gilt es, die passende Leuchtstoffpartikelgröße und -morphologie zu generieren, damit u. a. keine Phosphorsedimentation im Silikon auftritt.

In Tabelle 4 ist eine Übersicht der Anforderungen an ein potentiell Leuchtstoffmaterial aufgeführt.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Phosphoranforderungen mit potentieller Anwendung als LED-Konverter.

Anforderung an einen LED-Leuchtstoff	
1.	Anregbar durch λ (LED)
2.	QE > 90%
3.	thermische Stabilität Farbstabilität konstante Emissionsintensität strukturelle Stabilität
4.	lange Lebenszeit
5.	chemische Stabilität
6.	kurze Abklingzeiten
7.	Kompatibilität mit LED-Herstellungsprozess

2.1.4.2 Rot-emittierende Leuchtstoffe

Um die Erzeugung von warm-weißem Licht mit hoher Farbwiedergabe zu erreichen, sollte ein passendes LED-Emissionsspektrum inklusive des roten Bereichs vorhanden sein. Die Entwicklung passender Leuchtstoffe, die im violetten bis blauen Bereich absorbieren und anschließend rot emittieren, gestaltet sich schwierig. Ein möglicher Leuchtstoff sollte neben den allgemeinen Voraussetzungen eines LED-Phosphors (Kapitel 2.1.4.1), auch noch einen hohen Stokes-Shift aufweisen. Allerdings führt eine hohe Differenz zwischen Absorptions- und Emissionswellenlänge oft zu einer starken thermischen Löschung. Dennoch bieten einige Firmen rote Leuchtstoffe in ihrem Portfolio an, auch wenn diese Anzahl eher gering ausfällt.⁶⁹ Drei nitridische Vertreter stellen $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ⁷⁰⁻⁷², $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (2-5-8-Nitrid)^{73, 74} und $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ ^{69, 75, 76} dar. Diese Leuchtstoffe sind mit Eu^{2+} dotiert und werden somit über einen erlaubten f-d-Übergang von der LED angeregt. Außerdem weisen

sie eine hohe Quanteneffizienz und teilweise chemische Stabilität auf. Dadurch wird lediglich ein geringes thermisches Quenching bei der Betriebstemperatur der LED gemessen. Charakteristisch für die genannten Nitride ist ein großer Absorptionsbereich von 200 bzw. 370 nm bis über 600 nm und eine breite Emission von ca. 580 bis 750 nm (Abbildung 8). In einer weiß-leuchtenden LED, bestehend z.B. aus einem Dreiphosphorkomponentensystem, verursacht diese breite Absorption allerdings auch die Reabsorption der blau- und grün-emittierenden Leuchtstoffkomponenten. Dadurch resultiert ein erheblicher Effizienzverlust. Weitere Verluste der Effizienz werden durch die relativ langwellige rote Emission dieser Leuchtstoffe erhalten. Je nach Leuchtstoff liegen bis zu 25% der Emission in einem Bereich, der von dem menschlichen Auge nicht mehr wahrgenommen wird (Abbildung 4).

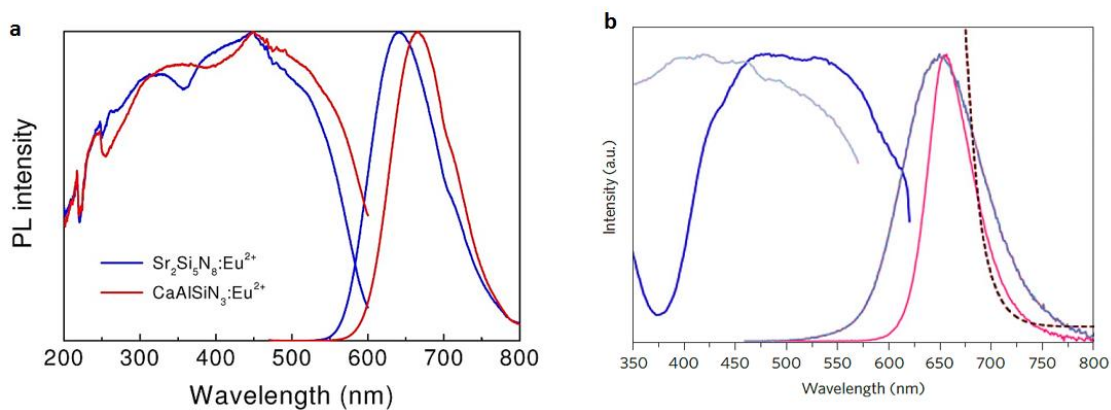


Abbildung 8: a) Anregungs- und Emissionsspektrum von $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, Copyright © 2010 by R. Xie, N. Hirotsaki, Y. Li, T. Takeda.⁷⁷ b) Anregungs- (violett) und Emissionsspektrum (pink) von $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$, die gestrichelte Linie verdeutlicht die Augensensitivitätskurve des menschlichen Auges.⁷⁸ Reproduced with permission from Nature Publishing Group 2014.⁶⁹

Außerdem stellt die großtechnische Synthese der nitridischen Phosphore eine Herausforderung dar. Es werden hohe Drücke sowie hohe Temperaturen von 1500 bis 1800 °C benötigt.

Ein weiterer kommerziell vertriebener Phosphor ist das Fluorid $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.^{79, 80} Dabei sind die Absorptionsbanden von Mn^{4+} spinierlaubt und paritätsverboten. Die Absorptionsbanden sind schmaler als die von Eu^{2+} , aber breiter als die von Eu^{3+} . Diese Banden befinden sich im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm, wohingegen die Emissionspeaks im Bereich von 600 bis 660 nm zu verzeichnen sind (Abbildung 9). Im Vergleich zu den nitridischen Leuchtstoffen findet daher eine geringe Reabsorption anderer Leuchtstoffemissionen statt. Ebenfalls befindet sich die Emission innerhalb der Augensensitivitätskurve.

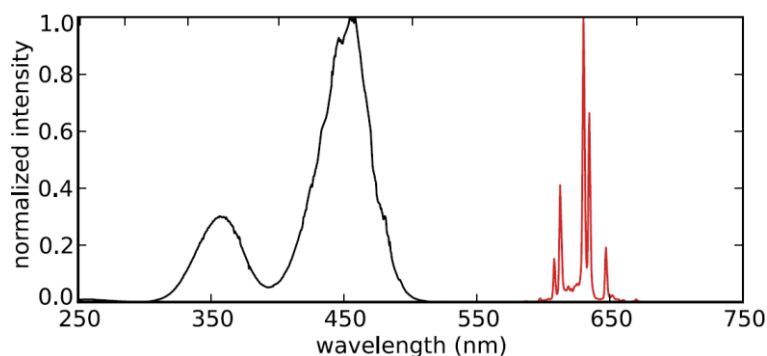


Abbildung 9: Anregungs- und Emissionsspektrum von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Reprinted with permission from The Electrochemical Society, 2016.⁸¹

Gegen die Verwendung dieses Mn^{4+} -Phosphors sind allerdings ebenso Argumente zu finden. Ein Nachteil besteht in der langen Abklingzeit des Mn^{4+} -Ions. Bereits ab einer Abklingzeit von 1 ms kann eine Sättigung des angeregten Zustands erfolgen, wohingegen $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ eine Lumineszenzlebensdauer von ca. 8 ms besitzt.¹⁵ Als problematisch einzustufen ist ebenso die Synthese des Fluorids. In der Literatur werden einige Synthesemethoden und -wege diskutiert, jedoch benötigen alle entweder HF oder F_2 als Fluorquelle.⁸²⁻⁸⁵ Damit sind, vor allem bei der großtechnischen Herstellung erhöhte Sicherheitsmaßnahmen und besonderes Equipment vonnöten.

Ein weiterer, effizienter Aktivator für rot-emittierende Leuchtstoffe ist Eu^{3+} (vgl. Kapitel 2.1.3). Allerdings besitzt das Anregungsspektrum von dotierten Wirtsgittern zwischen 350 und 450 nm nur schmale und verbotene 4f-4f-Übergänge (Abbildung 10), wodurch eine optimale Absorption der LED-Emission nicht gewährleistet ist. Eine erlaubte Absorption wäre durch den vorhandenen CT-Übergang (250 bis 350 nm) möglich.

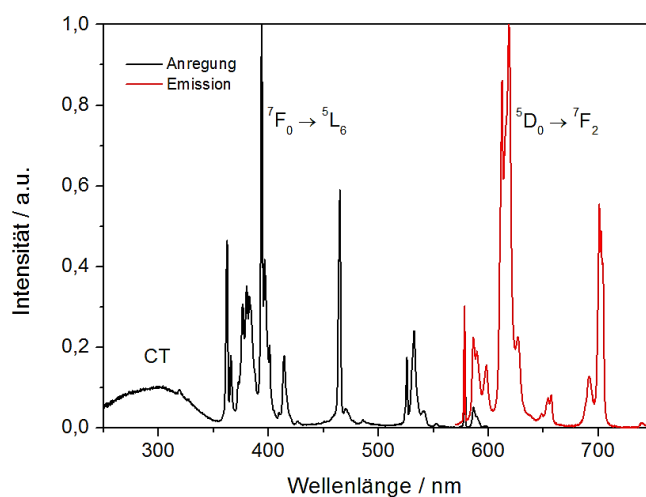


Abbildung 10: Anregungs- und Emissionsspektrum von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$.

Durch die Variation des Wirtsgittermaterials kann eine Verschiebung des Charge-Transfer-Übergangs ermöglicht werden. Jedoch wurde bis jetzt kein Leuchtstoffsystem gefunden, welches eine CT-Absorption bis 410 nm zulässt.

2.1.5 Licht-emittierende Diode

2.1.5.1 Aufbau und Funktionsweise

Eine weitverbreitete Lichtquelle, welche die Elektrolumineszenz nutzt, ist die Licht-emittierende Diode. Sie löste größtenteils die Glühlampen und Fluoreszenzlampen ab. Der große Vorteil der LEDs gegenüber anderen Leuchtmitteln liegt in der sehr guten Energieeffizienz. Lediglich 2,2% der eingetragenen Energie in Glühlampen werden in sichtbares Licht umgewandelt, die restliche Energie wird als Wärme an die Umgebung abgegeben. Bei Fluoreszenzlampen liegt die Energieeffizienz bei 20%.⁸⁶ Daher wurde in vielen Ländern ein Verbot von niedrigeffizienten Leuchtmitteln (EU seit 2009⁸⁷, USA seit 2014⁸⁸) erlassen. Aufgrund des Funktionsprinzips einer LED können theoretische Quantenausbeuten von nahezu 100% erreicht werden. In der Praxis werden Effizienzen von 49% in weiß-emittierenden LEDs verwirklicht.⁸⁹ Der LED-Chip ist eine pn-Halbleiterdiode. Im n-dotierten Material (z.B. GaN dotiert mit Si) herrscht ein Elektronenüberschuss, wohingegen in der p-dotierten Schicht (z.B. GaN dotiert mit Mg) ein Elektronenmangel (Löcherüberschuss) vorzufinden ist (Abbildung 11).⁹⁰ An der Grenzschicht zwischen beiden Materialien herrscht Ladungsneutralität. Durch Anlegen einer Spannung in Durchlassrichtung wandern Elektronen des n-dotierten Materials zum pn-Übergang. Dort rekombinieren sie mit den vorhandenen Löchern. Die während der Rekombination freiwerdende Energie in der Größenordnung der Bandlückenenergie E_g tritt in Form von Photonen aus der Grenzschicht aus. Unter Berücksichtigung des *Planck'schen* Wirkungsquantums ($h = 6,6260 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) und der Vakuumlichtgeschwindigkeit ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) kann die Emissionsfarbe λ berechnet werden.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad (\text{Gl. 7})$$

Allerdings können durch Reabsorptionsprozesse innerhalb des Leitungsbands Emissionsdefizite verzeichnet werden. Um die Emissionseffizienz zu steigern, werden heterostrukturelle Quantentöpfe (engl.: multi quantum well, MQW) zwischen den p- und n-Materialien aufgebracht. Für eine Heterostruktur werden zwei verschiedene Halbleiter mit

unterschiedlicher Dotierung aufeinander abgeschieden (z.B. InGaN/GaN-MGW). So besteht beispielsweise eine Doppel-Heterostruktur aus einer Halbleiterschicht mit einer kleineren Bandlücke im Inneren, umgeben von einer anderen Halbleiterschicht mit größerer Bandlücke. Dies hat zur Folge, dass sich die Elektronen und Löcher aufgrund der zu hohen Potentialbarriere zur nächsten Halbleiterschicht in der Mittelschicht sammeln (Abbildung 11b). Durch die räumliche Einengung der Ladungsträger steigt die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombinationen, die zu Emissionen führen. Bei diesem Modell entspricht die Wellenlänge der ausgehenden Strahlung der Bandlücke E_g der aktiven Mittelzone.⁹¹

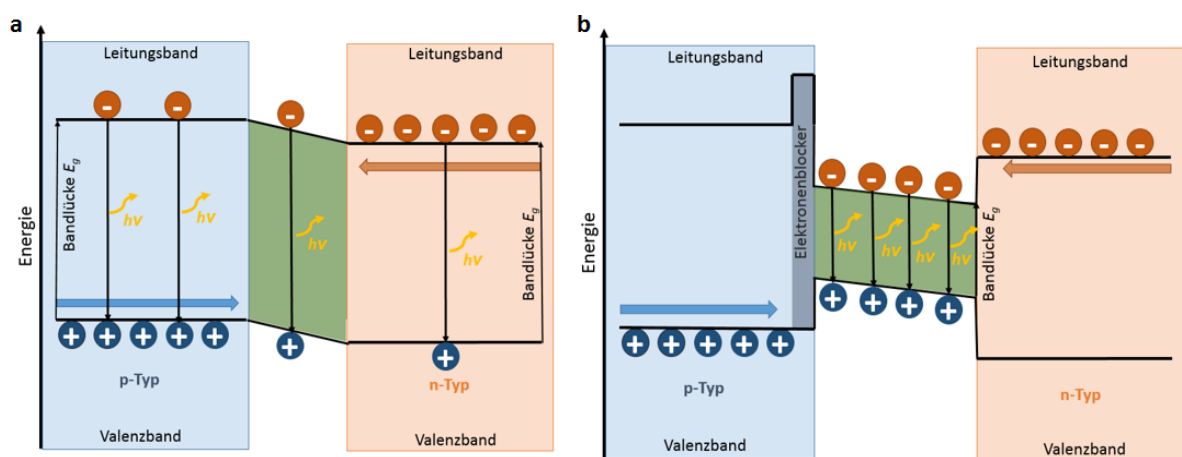


Abbildung 11: Bändermodell zur Veranschaulichung des Elektronen- und Löcherstroms einer LED a) mit Homostruktur und b) mit Elektronen-blockierender Heterostruktur.

Eine weitere Effizienzsteigerung kann durch eine Elektronen-blockierende-Schicht (engl.: electron-blocking layer, EBL) erzielt werden. Bei einem geringen Energieunterschied zwischen den aktiven und den umgebenden Halbleitermaterialien tendieren vor allem Elektronen dazu, die aktive Schicht zu verlassen. Dieses Phänomen wird durch Temperaturerhöhung verstärkt. Das Einbringen einer EBL zwischen dem p-Typ-Material und der aktiven Schicht verringert das Eindringen von Löchern in das p-Typ-Material und ebenso den Elektronenfluss. In einem InGaN/GaN-System wird oft AlGaIn als EBL verwendet.^{92, 93} Der schematische Aufbau einer vertikalen LED ist in Abbildung 12 gezeigt. Die Anode und Kathode sind räumlich getrennt, wobei sich der Chip in einem Metallgehäuse auf der Kathode befindet. Dieser Metallhalter dient zum einen als Reflektor, der aus dem Chip austretenden Strahlung reflektiert, und zum anderen als Kühlkörper. Der LED-Chip wird über einen Golddraht mit der Anode verbunden. Auf dem LED-Markt werden drei verschiedene Chipanordnungen vertrieben: die konventionelle, die vertikale und den

sogenannten Flip-Chip. Alle drei Chips unterscheiden sich lediglich in der Anordnung der verschiedenen Schichten. Außerdem besitzen der Flip- und vertikale Chip, im Gegensatz zum konventionellen Aufbau, eine höhere Lichtauskopplung.⁹⁴ In Abbildung 12 ist ein vertikaler Chipaufbau schematisch dargestellt. Auf der p-Elektrode befindet sich meist ein einkristallines Saphirsubstrat⁹⁵ (weitere verwendete Materialien sind SiC oder Si)⁹⁶, welches zum heteroepitaktischen Abscheiden von GaN verwendet wird. Jedoch entstehen bei dieser Abscheidung Defekte in der aufwachsenden Schicht, da Al_2O_3 und GaN abweichende Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Daher wird die erste GaN-Schicht als Puffer vor der p-dotierten Schicht angesehen. Es folgen eine Elektronen-blockierende-Schicht (AlGaIn), die aktive Schicht, bestehend aus heterostrukturellen Quantentöpfen (InGaIn/GaN) und n-dotiertes GaN. Über die n-Elektrode wird eine Verbindung zur Anode hergestellt. Um die ausgestrahlte Lichtausbeute zu erhöhen, wird eine Kunststofflinse auf den Chip inklusive Bonding aufgebracht. Diese sollte aus einem Material mit hoher Brechung, Transparenz, mechanischer und thermischen Stabilität bestehen. Außerdem sollte ein Schutz vor Umwelteinflüssen (z.B. Luftfeuchtigkeit) gegeben sein. Früher wurden daher Epoxidharze verwendet. Da der Markt jedoch immer hochleistungsfähigere LEDs (Eingangsleistung $> 1 \text{ W}$) verlangte, stiegen dementsprechend auch die Betriebstemperaturen an. Um möglichst auch die Lebensdauern zu erhöhen, musste ein neues Linsenmaterial gefunden werden. Epoxidharze besitzen nur eine bedingte thermische Stabilität und neigen zum Vergilben, wodurch die Lebensdauern und Lichtausbeuten rapide sinken. Zurzeit dienen Polysiloxane mit thermischen Stabilitäten von -150 bis $260 \text{ }^\circ\text{C}$, optischer Transparenz von $> 95\%$ und geringer Luftfeuchtigkeitsabsorption als Hauptlinsenmaterial.⁹⁴ Je nach Anwendung können die physikalischen Eigenschaften dieser Materialklasse durch chemische Modifikationen variiert werden.⁹⁷

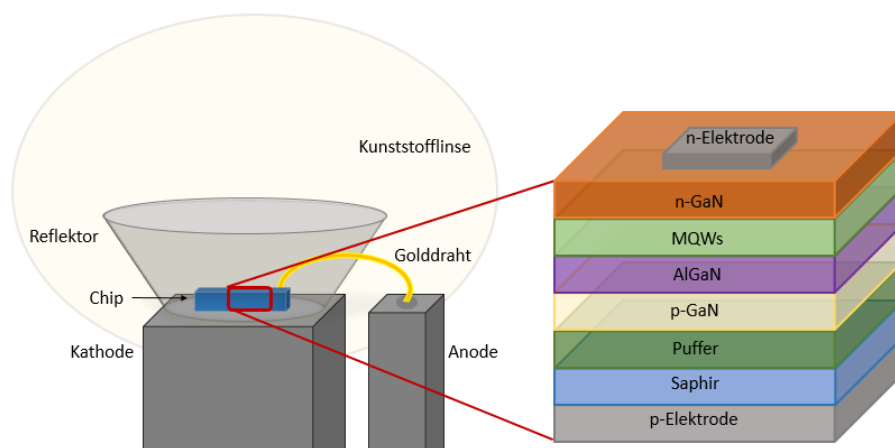


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer LED mit vertikalem Chipaufbau. Die Größenverhältnisse sind zur verbesserten Übersicht vereinheitlicht.

Die Emission ist von der Bandlücke abhängig und kann je nach Wahl des Halbleitermaterials Emission von Infrarot bis Ultraviolett erzeugt werden (Tabelle 5). Die entscheidendste Errungenschaft, die zum Durchbruch der LED als Beleuchtungsmedium führte, war 1994 die Entwicklung eines stabilen und gleichzeitig hoch-effizienten blauen, halbleitenden Materials aus $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ (InGaN).⁹⁸ Dafür wurden *S. Nakamura*, *I. Akasaki* und *H. Amano* 2014 mit dem Nobelpreis für Physik¹² geehrt. Je nach Zusammensetzung kann ein Farbbereich von 370-580 nm abgedeckt werden, wobei ein steigender Indiumgehalt zu einer Rotverschiebung führt.

Tabelle 5: Zusammenstellung einiger Halbleitermaterialien mit zugehöriger Emissionswellenlänge λ , Energie E_{phot} und entsprechender Farbe.

Farbe	Wellenlänge λ /nm	Energie E_{phot} /eV	Halbleitermaterial
Infrarot	$\lambda > 760$	$E_{\text{phot}} < 1,63$	GaAs
Rot	$610 < \lambda < 760$	$1,63 < E_{\text{phot}} < 2,03$	GaP
Orange	$590 < \lambda < 610$	$2,03 < E_{\text{phot}} < 2,10$	(Ga,As)P
Gelb	$570 < \lambda < 590$	$2,10 < E_{\text{phot}} < 2,18$	(Ga,As)P
Grün	$500 < \lambda < 570$	$2,18 < E_{\text{phot}} < 2,48$	(In,Ga)N
Blau	$450 < \lambda < 500$	$2,48 < E_{\text{phot}} < 2,78$	(In,Ga)N
Violett	$400 < \lambda < 450$	$2,78 < E_{\text{phot}} < 3,10$	(In,Ga)N
Ultraviolett	$235 < \lambda < 400$	$3,10 < E_{\text{phot}} < 5,28$	Diamant

2.1.5.2 Erzeugung von weißem Licht

Weißes Licht wird für die Allgemeinbeleuchtung (engl.: general lighting) benötigt. Dieses kann durch zwei unterschiedliche Methoden erhalten werden. Zunächst kann weißes Licht durch additive Farbmischung von Rot, Grün und Blau (RGB) erfolgen (Abbildung 13). Dazu werden RGB-LEDs in räumliche Nähe gebracht und das menschliche Auge mischt diese Emissionen zu einer weißen Lichtquelle zusammen. Diese Lösung wird beispielsweise als Hintergrundbeleuchtung von Displays genutzt.^{99, 100} Die Emissionsbanden besitzen dabei eine Halbwertsbreite von 15 bis 25 nm.¹⁰¹ Allerdings ist anzumerken, dass mit steigender Temperatur eine Verschiebung des Weißpunkts zu verzeichnen ist. Durch die Temperaturerhöhung expandieren die Kristallgitter und die Bandlücke des Halbleitermaterials verringert sich. In den verschiedenen RGB-LEDs variiert dieser Effekt, da es sich um unterschiedliche Halbleitermaterialien handelt. Außerdem ist eine Farbverschiebung mit der Zeit und der angelegten Stromstärke zu verzeichnen. Somit müssen

Farbpunktkontrollsensoren in Display-Bauteile eingebaut werden.¹⁰² Bei der Benutzung dieser RGB-Lösung zur Beleuchtung von Gegenständen würden Farben, die sich nicht im Emissionsspektrum der LEDs befinden, auch nicht farbgetreu wiedergegeben werden. Um die Qualität der Farbwiedergabe einer Lichtquelle zu beurteilen, wurde der Farbwiedergabeindex R_a (engl.: Color rendering index, CRI) eingeführt.¹⁰³ Dabei werden 14 Testfarben (z.B. Senfgelb, Asterviolett und Blau gesättigt) mit einer Referenz und der zu überprüfenden Leuchtquelle bestrahlt. Mathematisch kann die Abweichung der Remission berechnet werden, wobei eine identische Qualität $R_a = 100$ bedeutet. Als Referenz wird bis zu einer Farbtemperatur von 5000 K das Licht eines schwarzen Strahlers und oberhalb von 5000 K ein genormtes Tageslichtspektrum genutzt. Die Farbtemperatur ist definiert als die von einem Schwarzen Körper ausgehende Farbe des Lichts einer bestimmten Temperatur. Dabei wird die Farbtemperatur < 3300 K als Warmweiß, $3300-5000$ K als Neutralweiß und > 5000 K als Kaltweiß bezeichnet. Mit einer RGB-Beleuchtung können, abhängig von den eingesetzten Halbleitermaterialien, R_a -Werte von 23 bis 70 erreicht werden.¹⁰⁴

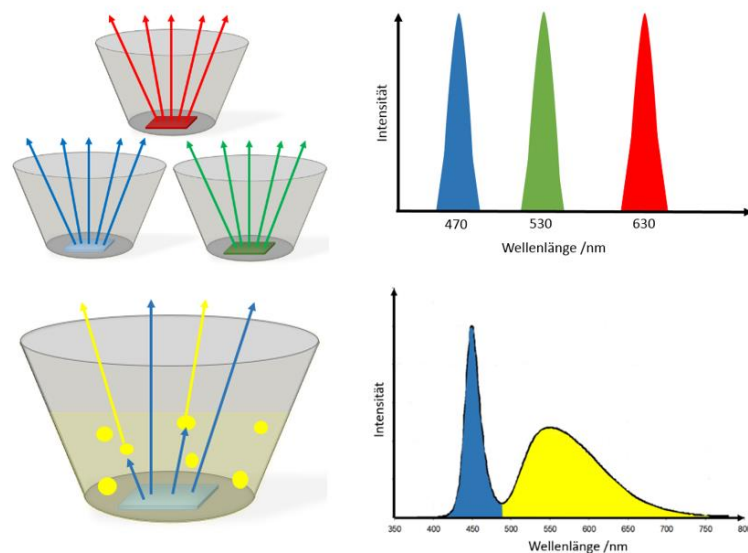


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Weißlichterzeugung mittels RGB-LEDs mit dazugehörigem Emissionsspektrum (oben) und YAG:Ce LED mit dazugehörigem Emissionsspektrum (unten).

Um eine höhere Farbwiedergabe zu erreichen, kann eine weitere Methode zur Erzeugung von weißem Licht herangezogen werden. Dazu wird ein blau (oder violett) emittierender LED-Chip mit einem (oder mehreren) Leuchtstoff(en) versetzt. Das meistverwendete System besteht aus einem (In,Ga)N-Chip (420 bis 480 nm) und dem gelben Leuchtstoff Yttrium-Aluminium-Granat $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce). Ein Teil der blauen Emission wird von dem Leuchtstoff absorbiert und in Licht der Wellenlängen 500 bis 750 nm konvertiert, wobei

YAG:Ce³⁺ ein Emissionsmaximum von 560 bis 580 nm besitzt (Abbildung 13). Durch die Mischung von gelbem und blauem Licht entsteht in der Wahrnehmung eine weiße Emission. Im Emissionsspektrum der teilweise Phosphor-konvertierten Strahlung ist ersichtlich, dass bei 480 nm und ab 600 nm nur wenig Emission vorhanden ist. Da vor allem im roten Wellenlängenbereich das menschliche Auge eine geringe Sensitivität aufweist, sollte dieser spektrale Bereich eine hohe Emissionseffizienz aufweisen.¹⁰⁵ Somit können durch diesen einen Phosphor keine hohen R_a-Werte (R_a < 75) und gleichzeitig ein warmes Weiß (2700 bis 3300 K) erhalten werden.¹⁰⁶ Durch Beimischung eines roten Leuchtstoffs, wie z.B. von „2-5-8“-Nitrid (Sr_{1-x}Ca_x)₂Si₅N₈:Eu^{107, 108}, kann R_a > 90 bei 2500 bis 4000 K erreicht werden.⁵³ Eine weitere Verbesserung kann durch Hinzufügen von weiteren Leuchtstoffen erfolgen, bis schließlich die gesamte InGaN-Emission durch Leuchtstoffe konvertiert wird (engl.: fully phosphor converted, fpc). Dazu werden neben roten auch blaue (z.B. Sr₃MgSi₂O₈:Eu^{2+ 109}) und grüne (z.B. β-SiAlON:Eu^{2+ 44, 110}) Phosphore in Silikon eingebettet. Dadurch kann eine Farbwiedergabe von R_a = 98 erhalten werden.¹¹¹ Um immer höhere farbliche Wiedergabewerte zu erreichen, gewinnen violette LED-Chips an Bedeutung. Sie vereinen einige Vorteile gegenüber den bei 420 bis 480 nm emittierenden LEDs, wodurch vor allem in der Raumbeleuchtung ein Trend zu „high CRI-LEDs“ zu verzeichnen ist. Produktionsbedingt hat das Licht von LED-Chips Wellenlängenschwankungen. Wird eine bestimmte Toleranzgrenze überschritten, ist ein deutlicher Farbunterschied festzustellen. Wegen des fpc-Konzepts und der breitbandigen vollständigen Absorption der LED-Emission durch die verschiedenen Leuchtstoffe ist dieser Toleranzbereich bei Nah-UV-LEDs weitaus größer. Da das menschliche Auge im Wellenlängenbereich bis 420 nm eine sehr geringe Sensitivität besitzt, übt nicht-konvertiertes Licht kaum Einfluss auf die Farbe aus. Die Tag-Nacht-Rhythmik von Menschen, Tieren und Pflanzen wird vor allem durch Licht gesteuert. Während des Tagesverlaufs ändert sich die Lichtintensität und Farbtemperatur. Durch den verstärkten Tyndall-Effekt¹¹² beim Sonnenauf- und Sonnenuntergang erscheint das Sonnenlicht rötlich. Während des Tages steigt die Farbtemperatur bis auf 6500 K und besitzt aufgrund der Rayleigh-Streuung¹¹² eine bläuliche Färbung. Somit irritiert der blaue Anteil des weißen LED-Lichts vor allem in den Abend- und Nachtstunden die circadiane Rhythmik. Durch den möglicherweise entstehenden Melatoninmangel im menschlichen Körper können Schlafstörungen auftreten.¹¹³ Die geringe verbleibende violette LED-Strahlung beeinflusst weitaus schwächer die menschliche Tag-Nacht-Rhythmik als blaue Emissionen.^{114, 115}

2.1.6 Quenching der Lumineszenz

Eine Anforderung an potentielle LED-Leuchtstoffe ist eine Quanteneffizienz von mindestens 90%. Viele Faktoren verhindern allerdings das Erreichen solch hoher Werte. Verantwortlich hierfür ist die Verringerung der Emissionsintensität aufgrund unterschiedlicher Quenchingmechanismen, die zu strahlungsloser Rekombination führen. So zeigt jedes Leuchtstoffsystem ab einer gewissen Temperatur eine Fluoreszenzlöschung (TQ). Im Folgenden werden zwei Modelle zur Erläuterung dieses Phänomens aufgeführt. Zunächst findet eine Photonenabsorption des Lumineszenzzentrums statt, wobei ein angeregter, elektronischer Zustand erreicht wird (Abbildung 14). Nun unterscheiden sich beide Modelle. Im ersten Modell findet nach der Anregung ein strahlungsloser Übergang zurück zum Grundzustand statt. Dies ist über eine resonante Kreuzung der Grundzustandsparabel mit der Parabel des angeregten Niveaus zu erklären (Abbildung 14a). Die Verschiebung der Position des angeregten Zustands mit der steigenden Temperatur kann auf die geometrische Änderung des Wirtsgitters zurückgeführt werden. Durch die Temperaturerhöhung erhöhen sich die Abstände zwischen den einzelnen Atomen im Wirtsmaterial. Daher vergrößert sich mit dem Volumen des Leuchtstoffs der mittlere Kernabstand, was zu einem thermischen Quenching führt.³⁰ Im zweiten Modell liegen das Leitungsband des Wirtsgitters und das angeregte Niveau des Aktivators energetisch nah beieinander. Durch Erhöhung der Temperatur steigt somit auch die Wahrscheinlichkeit der Autoionisation des Elektrons (Abbildung 14) in das Leitungsband.¹¹⁶ Dort, delokalisiert und mobil, kann es z.B. durch Defekte oder Gitterschwingungen seine Energie wieder abgeben und in den Grundzustand gelangen.

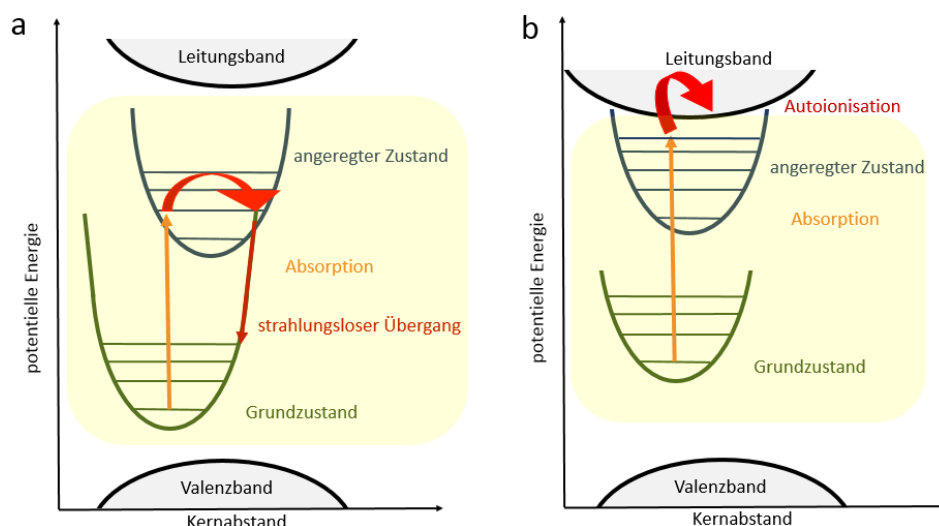


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Fluoreszenzlöschung, a) strahlungsloser Übergang durch Parabelkreuzung, b) Quenching über die Autoionisation. Die grau hinterlegten Niveaus befinden sich im Wirtsgittermaterial und die orangefarbenen stellen die Energieniveaus des Aktivators dar.

Untersuchungen des thermischen Quenchingverhaltens von Eu^{2+} -dotierten Oxidnitriden belegten den zweiten Mechanismus.^{117, 118} Häufig wurde jedoch das Kreuzen der Parabeln des angeregten Zustands mit dem Grundzustand als Erklärung für die temperaturabhängige Fluoreszenzlöschung herangezogen.^{53, 119, 120} Dies lässt die Vermutung zu, dass der jeweilige Quenchingmechanismus in Abhängigkeit von der Bandlückengröße des Wirtsgitters steht. Leuchtstoffe, die einen 4f-4f-Emitter als aktives Medium besitzen, wie z.B. Eu^{3+} , zeigen ein ähnliches, temperaturabhängiges Quenching. Jedoch liegt diesem ein anderer Mechanismus zugrunde. Nach der Absorption in einen angeregten Zustand kann ein Elektron, vor allem bei höheren Temperaturen, über eine resonante Kreuzung in ein Charge-Transfer-Niveau, übergehen. Besitzt nun dieser CT ebenso einen Schnittpunkt mit dem Grundzustandsniveau nahe dem energetischen Minimum, folgt eine strahlungslose Rekombination (Abbildung 15).^{121, 122} Die Energie des Elektrons wird also als Wärme an das Gitter abgegeben und es findet keine Emission statt.

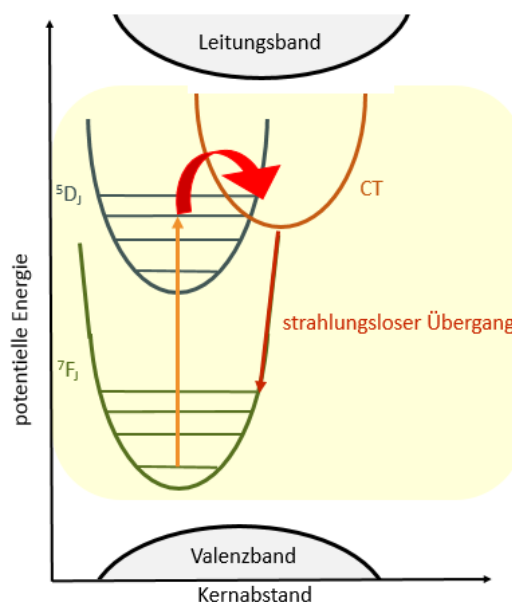


Abbildung 15: Schematische Darstellung der thermischen Fluoreszenzlöschung in einem Eu^{3+} -dotierten Wirtsmaterial.

Ein weiterer Quenchingmechanismus bei Leuchtstoffen, der auf einem Energietransfer zwischen zwei identischen Aktivatorionen beruht, ist die Kreuzrelaxation (engl.: cross relaxation). Dieses Phänomen wird vor allem bei der Dotierung mit Tb^{3+} -Kationen beobachtet. Befindet sich ein weiteres Tb-Ion in räumlicher Nähe von einem angeregten Tb^{3+} -Ion, kann eine Energieübertragung stattfinden, wobei das energieabgebende, trivalente Tb-Ion relaxiert, indem seine Energie an das aufnehmende Tb^{3+} abgegeben wird. Das Elektron dieses zweiten Tb^{3+} -Ions wandert dadurch vom Grundzustand in einen angeregten Zustand

(Abbildung 16). Dies bedeutet, dass die Emission höher gelegener Energieniveaus durch die Anregung niedrigerer Niveaus gequencht wird.¹²³ Die Erhöhung der Tb^{3+} -Konzentration verstärkt diesen Quenchingpfad¹²⁴, da sich gleichzeitig die gemittelten Abstände der Tb-Ionen verringern und sich die Wahrscheinlichkeit von Energietransfers erhöht.

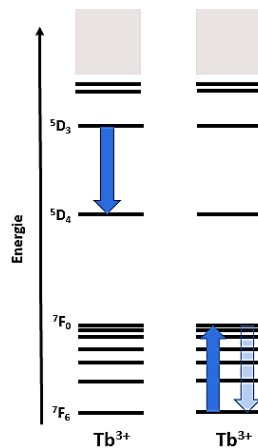


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Kreuzrelaxation von Tb^{3+} .

Neben trivalentem Tb weist auch Eu^{3+} bei Konzentrationen größer 1% Kreuzrelaxation auf.⁵³ Dieses zeigt sich durch Löschung zuvor beobachtbarer blauer und grüner Emission von $^5\text{D}_3$ -, $^5\text{D}_2$ - und $^5\text{D}_1$ -Niveaus nach Erhöhung der Konzentration.¹²⁵ Die Anwendung von Dy^{3+} und Sm^{3+} als mögliche Aktivatoren in LED-Leuchtstoffen ist ebenfalls stark eingeschränkt. Ihre Emission im sichtbaren Bereich des Spektrums erfährt, aufgrund der Kreuzrelaxation, eine fast vollständige Löschung.⁵³

In dem zuvor beschriebenen Quenchingmechanismus der Kreuzrelaxation finden ab einer bestimmten Aktivatorkonzentration Emissionslöschungen statt. Allerdings betrifft dieses Quenching nur höherliegende Energieniveaus ausgewählter Lanthanoide. Konzentrationsabhängige Lösungsphänomene können auch bei weiteren Aktivatoren beobachtet werden. Bei dem sogenannten Konzentrationsquenching findet eine resonante Übertragung der Anregungsenergie zwischen den Aktivatoren statt.¹²⁶ Diese Energieübertragung kann zwischen den einzelnen Ionen solange erfolgen, bis eine Defektstelle erreicht wird, über die eine strahlungslose Relaxation (Abbildung 17) oder Emission stattfinden kann.^{127, 128}

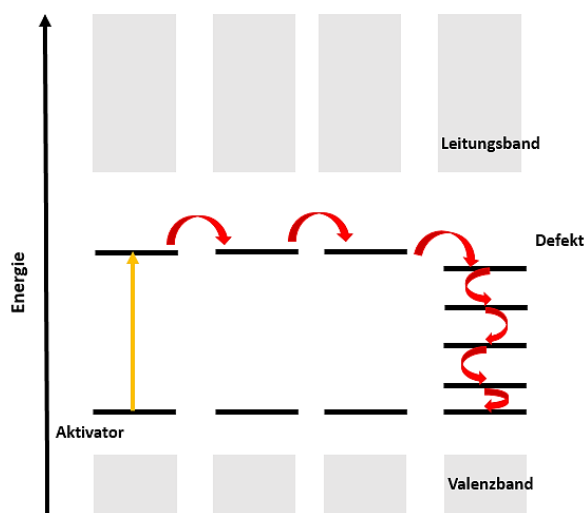


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Konzentrationsquenchings.

Damit die Voraussetzung für eine Energieübertragung zwischen den Dotanden gegeben ist, müssen diese sich in räumlicher Nähe befinden¹²⁹, wodurch gleichzeitig die Konzentrationsabhängigkeit dieses Mechanismus erklärt wäre. Befindet sich außerdem in der näheren Umgebung eines Defekts kein Lumineszenzzentrum, kann auch keine Energieübertragung zu diesem Quencher erfolgen. Das Ausmaß der Konzentrationslöschung zeigt aufgrund dessen große Unterschiede zwischen verschiedenen Wirtsgittern. So zeigen viele oxidische Wirtsgitter, die mit Eu^{3+} dotiert wurden, oberhalb einer Konzentration von 10% ein Quenchingverhalten.^{128, 130} Im Gegensatz dazu weist beispielsweise $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ bis zu einer Konzentration von 50% Dotierungsmittel kein Konzentrationsquenching auf. Die hohe Konzentration führt hingegen zu einer hohen Quantenausbeute von 85%. Die Erklärung hierfür liegt in der Struktur des Wirtsgitters begründet. Die einzelnen Eu^{3+} -Ionen werden effektiv durch $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - und $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Gruppen voneinander abgeschirmt.

2.1.7 Charge-Transfer-Übergänge

Bei einem Ladungstransfer findet formal ein Elektronenübergang von einem Donor zu einem Akzeptor statt. Dabei kann sowohl der Donor als auch der Akzeptor aus einem Metall oder Liganden bestehen. Findet z.B. ein Charge-Transfer (CT) von einem Liganden zu einem Metall statt, wird dieser Elektronenübergang als Ligand-to-Metal-Charge-Transfer (LMCT) bezeichnet. In anorganischen Leuchtstoffen stellen CT-Übergänge eine gute Absorptionsmöglichkeit dar. Sie gehören, neben den f-d-Absorptionen, zu erlaubten, breitbandigen Übergängen. Daher wird beispielsweise die CT-Absorption des rot-emittierenden Leuchtstoffs $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ genutzt, um Leuchtstoffröhren zu betreiben.^{10, 53} Die breitbandige

CT-Absorption ermöglicht die Absorption der Quecksilberemission von 254 nm, was durch 4f-4f-Übergänge nicht möglich wäre. In einem Leuchtstoffsystem entspricht vereinfacht das Wirtsgitter dem Liganden und das Aktivatorion dem Metall. Während des CT-Übergangs wird somit ein Elektron von einem oder mehreren Nachbaratomen auf das Metall übertragen, wodurch eine formale Reduktion stattfindet. Dies entspräche am Beispiel des trivalenten Europiums einer Reduktion von $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Da sich resonante Schnittpunkte zwischen dem CT-Band und den 4f-Energieniveaus ausbilden können, führt eine strahlungslose oder strahlende Rekombination des Elektrons in den Grundzustand erneut zu trivalentem Europium. Die formale Ladung befindet sich damit wieder beim Liganden. Bislang ist ausschließlich die direkte CT-Emission von Yb^{3+} bekannt.¹³¹ Die energetische Lage des CT-Übergangs ist abhängig vom verwendeten Wirtsgitter. Erste wissenschaftliche Untersuchungen dazu wurden von *Ryan* und *Jörgensen*¹³² durchgeführt, *Dorenbos*^{133, 134} vertiefte diese später. Während die *Jörgensen*-Formel¹³⁵ (Gl. 8) eine gute Vorhersage der Lage der CT-Energie $E_{\text{CT}}(\text{L-M})$ für Halogenverbindungen (L = Ligand, M = Metall) liefert, bietet sie für andere Wirtsgitter (Oxide, Sulfide, etc.) nur grobe Richtwerte.

$$E_{\text{CT}}(\text{L-M}) = 3,72 [X(\text{L}) - X(\text{M})] \text{ eV} \quad (\text{Gl. 8})$$

Begründet liegt dies in der ausschließlichen Berücksichtigung der optischen Elektronegativitäten X der nächsten Nachbaratome zum Aktivator. *Dorenbos* konnte zeigen, dass auch der Dotandenradius und die Bindungsenergie des Valenzbandelektrons ausschlaggebend für E_{CT} ist.¹³³ Damit kann eine Senkung von E_{CT} durch einen großen Dotandendurchmesser sowie eine hohe Koordination des Ions und eine geringe Elektronegativität der Wirtsgitterkationen erreicht werden. In Abbildung 18a sind die Energien der drei- und zweiwertigen Lanthanoidionen in dem Wirtsgitter YPO_4 grafisch dargestellt. Die grau unterlegte Fläche bis 0 eV stellt das Valenzband und die schraffierte Fläche ab 9 eV das Leitungsband dar. Lediglich die Aktivatoren (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} und Yb^{3+}), versehen mit einem vertikalen, gestrichelten Pfeil, zeigen CT-Absorption. Bei den übrigen Lanthanoiden befindet sich das CT-Niveau im oder nahe dem Leitungsband, was bei einer Absorption zur Autoionisation führen würde (Kapitel 2.1.6). Das Wissen über die energetische Lage des 4f-Niveaus eines Lanthanoids reicht aus, um die relativen Lagen der anderen Lanthanoidionen in demselben Wirtsgitter zu ermitteln. So besitzt Yb^{3+} immer eine um ca. 0,49 eV größere CT-Energie als Eu^{3+} .

beispielsweise ein Leuchtstoff gesucht werden, der über eine 410 nm (3,02 eV) emittierende LED anregbar sein sollte, kämen sulfidische Verbindungen, deren E_{CT} -Werte sich über dem Fermi-Niveau E_F befinden, infrage. Dabei ist E_F für undotierte (bzw. auch sehr gering dotierte) Wirtsgitter als die Hälfte der Bandlückenenergie E_{BG} definiert. Befindet sich die vorhergesagten E_{CT} unterhalb von E_F , kann keine trivalente Europiumemission in den entsprechenden Wirtsgittern beobachtet werden, da es als divalentes Europium in das Wirtsgitter eingebaut wird.¹³⁶ $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ stellt mit 3,58 eV (346 nm) die Verbindung mit dem niedrigsten, bekannten E_{CT} -Wert dar.¹³³

2.2 Präparative Methoden

2.2.1 Festkörpersynthese

Bei der Synthese von Festkörpern können verschiedene Methoden genutzt werden, um das gewünschte Produkte zu erhalten. Für die Herstellung von polykristallinen Pulvern, z.B. für LED-Leuchtstoffe, kann die Festkörpersynthese (engl.: solid-state synthesis) herangezogen werden. Dazu werden die pulverförmigen Edukte homogenisiert und erhitzt. Als Ausgangsmaterialien sollten einerseits Edukte mit kleinen Partikelgrößen gewählt werden, um eine gute Kontaktierung dieser zu erhalten, andererseits sollte auf geringe Aktivierungsenergien geachtet werden, damit niedrige Reaktionstemperaturen gewählt werden können. Gegebenenfalls kann die Auswahl auf zuvor synthetisierte Präkursoren fallen. Diese Präkursoren können durch Zersetzung stabile Gase wie N_2 bilden, was das Reaktionsgleichgewicht verschieben kann. Außerdem können Edukte verwendet werden, deren Kristallstrukturen dem Produkt ähneln, wodurch die Keimbildung vereinfacht wird.¹³⁷ Nach der Einwaage der Ausgangsmaterialien folgt das Homogenisieren des Pulvers in der Reibschale, Kugelmühle oder Mischer. In Presslingen kann der Partikelkontakt erhöht werden, was die anschließende Reaktion begünstigen kann. Das Pulvergemisch wird in ein geeignetes, temperaturbeständiges Glühgefäß überführt. Dabei besteht die Auswahl zwischen verschiedenen Formen (z.B. Kästen, konische Form, Röhren) und Materialien (z.B. Al_2O_3 , Iridium, Glaskohlenstoff). Abhängig von der Auswahl der Edukte und dem angestrebten Produkt, erfolgt die Temperatureinstellung bei der Synthese (meist 1000 – 1600 °C).¹³⁸ Die hohen Temperaturen führen zur Diffusion in den Festkörpern (Abbildung 19). Die Erhöhung der Temperatur begünstigt die Keimbildung und das -wachstum.^{138, 139}

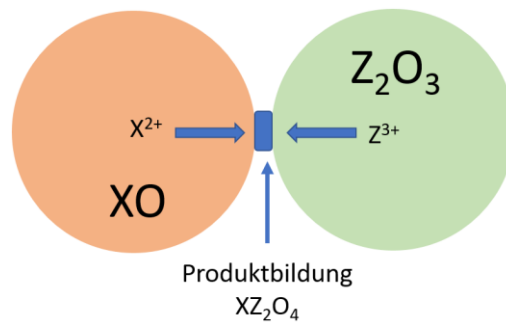


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Keimbildung zwischen zwei oxidischen Eduktpartikeln.

Somit können Aufheizrate, Haltezeit und Abkühlrate zu komplexen Glühprogrammen kombiniert werden, um eine bestimmte Produktqualität zu erhalten. Auch das zugeführte Gas (oxidativ: Luft, O₂; reduktiv: H₂, CO, CO₂; inert: Ar, N₂) und das Gasvolumen beeinflussen das Synthesergebnis. Ein Mittel der Wahl bei der Pulverherstellung, um die Reaktionstemperatur oder -zeit zu verringern, stellen Flussmittel dar. Dabei fungiert das Flussmittel, welches einen Schmelzpunkt besitzt, der wenig unter der Synthesetemperatur liegt, als Lösungsmittel.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Festkörpersynthese genutzt, um aus den meist oxidischen Edukten das gewünschte Produkt zu synthetisieren. Dafür wurden je nach Zusammensetzung, La₂O₃ (Alfa-Aesar 99.999%), Ga₂O₃ (Tradium 99.99%), SiO₂ (Alfa-Aesar 99.99%), GeO₂ (Alfa-Aesar 99.999%), TiO₂ (Alfa-Aesar 99.995%), ZrO₂ (Merck Millipore Corporation 99%), HfO₂ (Alfa-Aesar 99%), SnO₂ (Merck Millipore Corporation 99%), Eu₂O₃ (Alfa-Aesar 99.996%), S (Sigma-Aldrich, 99,98%), LaCl₃ · 7 H₂O (Merck, 99,999%) und (NH₄)₂SO₄ (Chempur, 98,5%) eingewogen. Es wurden Langasite mit einem Eu³⁺-Gehalt von 0 bis 35% synthetisiert und die La-Konzentration im gleichen Maße reduziert. Mit einer asymmetrischen Zentrifuge (Fa. Hausschild, Typ SpeedMixer™, Modell DAC 150 SP) wurden die Oxide 5 min bei 1800 rpm homogenisiert. Die Synthese der Langasite erfolgte in zugedeckten, kastenförmigen (oder bei Ansätzen > 10 g konischen) Alsint-Tiegeln, wohingegen die Schwefel-substituierten Langasite in konischen Tiegeln aus glasartigem Kohlenstoff hergestellt wurden. Die Stickstoff-substituierten Langasite wurden in offenen, kastenförmigen Alsint-Tiegeln synthetisiert. In Tabelle 6 sind die verwendeten Öfen mit den Synthesebedingungen aufgeführt.

Tabelle 6: Öfen und Synthesebedingungen.

Ofentyp	Kammerofen	Kammerofen	Rohrofen
Firma	Carbolite®	Nabertherm®	Nabertherm®
Modell	ELF 11/6B	Supertherm® HAT 04/17	RHTH 120-600/18
Zielverbindungen	S-substituierte Langasite	Langasite	N-substituierte Langasite
Reaktionsbedingungen	1100 °C, 6-12 h, statische CO- Atmosphäre	1400 °C, 24 h, statische Luftatmosphäre	850-950 °C, 4-8 h, strömende NH ₃ - Atmosphäre 60 – 80 l/h

2.2.2 Bau von Phosphor-konvertierten LEDs

Um das Potential lumineszierender Pulver als mögliche LED-Phosphore zu testen, wurden sie in LEDs gebracht und die tatsächliche Konversionseffizienz wurde vermessen. Dazu wird zunächst die Emissionsintensität der LEDs ohne Pulver bestimmt (Blaumessung). Dies ist nötig, da sich die Bandlücke jedes einzelnen InGaN-Chips etwas unterscheidet und dadurch das Emissionsspektrum variiert. Anschließend wird der Leuchtstoff in ein durchsichtiges Material eingeschlossen und auf den LED-Chip aufgetragen. Großtechnisch erfolgt dies meist durch einen Dispenser, der das Leuchtstoff-Binder-Gemisch tropfenweise auf den LED-Chip appliziert. Die erneute Emissionsmessung der modifizierten LED lässt auf die tatsächliche Effizienz des Phosphors schließen.

In dieser Arbeit wurden sogenannte „high power-LEDs“ (Chip on Board-Aufbau) mit einem Emissionsmaximum von 394 nm verwendet. Der feinveriebene Leuchtstoff wurde mit einer Genauigkeit von 0,001 mg abgewogen und im Gewichtsverhältnis 1:1 mit einem Silikon (Mischung von *Dow Corning*: 50% OE-6550A und 50% OE-6550B) vermengt. Die sogenannten Slurries wurden in einem Mischer (Fa. *Hausschild*, Typ *SpeedMixer*TM, Modell *DAC 150 SP*) vermengt. Anschließend fand eine Entgasung der Mischung im Exsikkator statt. Die Befüllung der LEDs erfolgte manuell. Zum Aushärten des Silikons wurden die LEDs eine Stunde bei 150 °C in einem Trockenschrank (Fa. *Memmert*) aufbewahrt.

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie stellt ein wichtiges Analyseverfahren, insbesondere in der Chemie und Kristallographie, dar. Das Verfahren beruht auf der Beugung von monochromatischen Röntgenstrahlen an statistisch orientierten Kristalliten. Der Erzeugung der Röntgenstrahlen dient meistens eine Kathode aus Wolframglühdraht. Durch das Anlegen einer Hochspannung emittieren Elektronen von dieser Kathode zur Anode (z.B. Kupfer) und erfahren dort eine inelastische Wechselwirkung, wodurch Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt wird. Die $K_{\alpha 1}$ -Strahlung kann durch den Einsatz von Monochromatoren von anderen Anteilen der emittierten Strahlung befreit werden.¹⁴⁰ Bei der winkelabhängigen Bestrahlung des Pulvers können charakteristische Beugungsreflexe vermessen werden. Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme liefern Informationen zur Kristallstruktur, aber auch zur Domänenengröße der Kristallite (Reflexbreite) und zu amorphen Anteilen (Untergrund des Diffraktogramms) der Probe. Ein Vorteil dieser Analysemethode besteht auch in der Möglichkeit zur Analyse von Pulvermischungen. Bekannte Phasen können durch den Abgleich mit einer bereits publizierten Diffraktogrammen (z.B. aus Cambridge Structural Database CSD) identifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Überprüfung der Kristallstruktur und Phasenreinheit der Proben ein Röntgenpulverdiffraktometer (Fa. *Rigaku*, Typ *MiniFlex 600*) verwendet.

2.3.1.1 Messdurchführung

Zur Vorbereitung der Strukturanalyse wurden alle zu vermessenden Proben mittels Kugelmühle (Fa. *Retsch*, Typ RM 200) fünf Minuten vermahlen. Die Messung fand in Bragg-Brentano-Geometrie statt. Während der Messung befanden sich die Proben in Probenträgern aus Aluminium mit einem Durchmesser von 24 mm. Ein 2θ -Winkelbereich von 10° bis 65° wurde mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ vermessen. Dafür wurde $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($1,5406 \text{ \AA}$) mit einem Ni-Monochromator sowie ein NaI-Szintillator verwendet.

2.3.1.2 Auswertung von Pulverdiffraktogrammen

Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind aufgrund der Lage der Reflexe und deren Intensitäten charakteristisch für jedes kristalline Material. Daher können diese Diffraktogramme als Fingerabdruck bezeichnet werden. Die qualitative Phasenanalyse in dieser Arbeit erfolgte mit der Software *PDXL* (Fa. *Rigaku*, Version 2.7.2.0) und der

Datenbank *PDF-4+* (Fa. *ICDD*, Version 1.0.1.0). Anschließend wurden mit Hilfe der Software *WinXPOW* (Fa. *STOE & CIE GmbH*, Version 3.0.1.13) die Gitterparameter der Elementarzelle phasenreiner Proben bestimmt.

2.4 Spektroskopische Untersuchungen

Um die spektroskopischen Eigenschaften der synthetisierten Proben zu untersuchen, wurden Reflexions-, Emissions- und Anregungsmessungen durchgeführt. Auch die Abklingzeiten und Quanteneffizienzen wurden bestimmt.

Für die Messung der Reflexion, Emission und Anregung wurde das Fluoreszenzspektrometer (Fa. *Edinburgh Instruments*, Typ *FLS 920*¹⁴¹) genutzt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 20 zu sehen. Als Lichtquelle wurde eine Xenon-Gasentladungslampe (450 W) verwendet, die polychromatische Strahlung emittiert. Durch eine Spiegeloptik und ein Beugungsgitter im Anregungsmonochromator wurde monochromatische Strahlung erzeugt. Dieses Licht einer bestimmten Wellenlänge wurde mittels eines Strahlteilers zum einen zu einer Referenzphotodiode und zum anderen in die *Ulbricht*-Kugel aufgeteilt. Inmitten dieser *Ulbricht*-Kugel befand sich die pulverförmige Probe in einem diffus reflektierenden Probenteller. Durch Verwendung dieser Teflon-beschichteten Kugel wurde das reflektierte oder emittierte Licht über alle Streuwinkel integriert. Das aus der *Ulbricht*-Kugel austretende Licht wurde danach zum Emissionsmonochromator geleitet und dort spektral zerlegt. Dieses monochromatische Streulicht wurde von dem Photomultiplier (Fa. *Hamamatsu*, Typ *R2658P*) detektiert, wobei jedes eintreffende Photon in ein elektrisches Signal umgewandelt wurde. Die Geometrie des Anregungsstrahls zum Detektor betrug 90°, um die Detektion des Primärstrahls zu minimieren. Durch die Wahl von Farbfiltern, die vor oder hinter die Probe installiert wurden, konnte zusätzlich eine bestimmte Wellenlänge absorbiert werden.

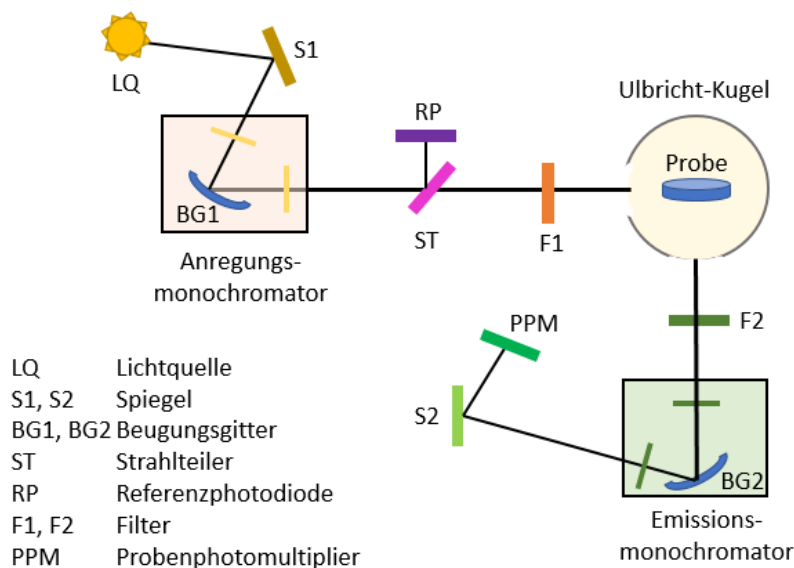


Abbildung 20: Schematische Darstellung des verwendeten Fluoreszenzspektrometers.

2.4.1 Diffuse Reflexion

Die diffuse Reflexion wurde verwendet, um das Absorptionsverhalten der undurchsichtigen, pulverförmigen Proben zu analysieren. Aufgrund der verschiedenen Streuzentren der einzelnen Kristallite findet Streuung in alle Raumrichtungen statt. Liegt allerdings ein Energieübergang in der Probe vor, wird die entsprechende Wellenlänge absorbiert und nicht mehr reflektiert. Während der Messung mit dem Spektrometer wurden beide Monochromatoren synchron durchgestimmt. Ein Reflexionsspektrum zwischen 250 und 800 nm wurde dabei in zwei Einzelmessungen (1 nm Schrittweite, 0,2 s Haltezeit) von 250 bis 450 nm und 400 bis 800 nm aufgeteilt. Im zweiten Teil der Messung befand sich ein 395 nm-Filter auf der Position F1 (Abbildung 20). Beide Spektren wurden anschließend zusammengefügt (Fa. *Edinburgh Instruments*, Software *F900*). Außerdem erfolgte die Messung eines Weißstandards, welcher über den gesamten gemessenen Spektralbereich eine Reflexion von 99,5%¹⁴² aufweist. Dazu wurde ein Reflexionsspektrum von BaSO₄ (*Sigma-Aldrich*, 99,9% Reinheit) mit den gleichen Spektrometereinstellungen aufgenommen. Das erhaltene Spektrum repräsentierte das Lampenspektrum mit den eingebauten optischen Elementen sowie der Detektorempfindlichkeit. Durch Division der Probenspektren durch das Referenzspektrum von BaSO₄ wurde das Reflexionsspektrum erhalten. Ein Reflexionsspektrum liefert somit Informationen über die Absorption von Licht bestimmter Wellenlängen eines zu untersuchenden Stoffes, wodurch eine schnelle Charakterisierung

von potentiellen Leuchtstoffen erfolgen kann. Jedoch muss aus dieser Absorption nicht gezwungenermaßen eine Emission resultieren. Das exakte Emissions- und Absorptionsverhalten ergibt sich durch anschließende Messungen.

2.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Neben der diffusen Reflexion wurden außerdem die Emission und Anregung vermessen. Die Messeinstellungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Spektrometereinstellungen während der Emissions- und Anregungsmessung.

	Emission		Anregung	
Wellenlänge	300 nm	394 nm	612 nm	618 nm
Gemessener Bereich	550 - 750 nm		250 - 550 nm	
Filter	455 nm auf F2		550 nm auf F2 (bei 250 - 450 nm)	
Haltezeit	1 s		1 s	
Schrittweite	0,25 nm		0,25 nm	
Anregungsschlitz	10		0,75	
Emissionsschlitz	0,75		10	

In der Emissionsspektroskopie wird die Probe mit Strahlung definierter Wellenlänge angeregt und die von der Probe emittierte Strahlung detektiert. In Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei verschiedenen Wellenlängen, nämlich in der Charge-Transfer-Bande (300 nm) und bei der maximalen Absorption des 4f-4f-Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm), angeregt. Bei der Anregungsspektroskopie wird die Intensität der Emission in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge gemessen. Dabei erfolgt die Detektion bei einer festgelegten Wellenlänge, während die Anregungswellenlänge über einen gegebenen Bereich variiert. In dieser Arbeit wurde die intensivste Emission bei 618 nm bzw. 612 nm beobachtet. Daher wurde die Intensität zur Bestimmung des Anregungsspektrums genutzt. Die erhaltenen Informationen aus Anregungs- und Reflexionsspektren ähneln sich somit, allerdings sind in den Anregungsspektren lediglich Energieübergänge sichtbar, die zur Emission beitragen. Das verwendete Fluoreszenzspektrometer mit geändertem Aufbau ermöglicht auch Tief- und Hochtemperaturmessungen (77 K bis 500 K). Dazu wurde die *Ulbricht-Kugel* durch einen Durchflussskryostaten (Fa. *Oxford Instruments*, Typ *MicrostatN2*) ersetzt. Die Kühlung erfolgte mit flüssigem Stickstoff und konnte über die Spektrometersoftware reguliert

werden, ebenso wie der angeschlossene Heizer. Vor jeder Messung garantierte eine Temperaturstabilisierungszeit von 60 s mit einer Toleranz von ± 3 K die korrekte Temperaturmessung. Bei der temperaturabhängigen Emissionsmessung (Tabelle 7) wurden Spektren bei 77 K bis 500 K gemessen. Mithilfe der anschließenden Integration der einzelnen Spektren und dem Auftragen dieser Integrale gegen die Temperatur konnte das spezifische Quenchingverhalten veranschaulicht werden. Die Anregungsmessungen (Tabelle 7) erfolgten bei 77 K bis 500 K.

Eine weitere wichtige Größe für ein mögliches Leuchtstoffsystem stellt die Abklingzeit τ dar. Findet z.B. eine Anregung in einem System mit zwei Energieniveaus statt, erfolgt darauf die Depopulation des angeregten Zustands in den Grundzustand mit folgender Wahrscheinlichkeit:

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-P_{eg}t}, \text{ wobei } \tau = P_{eg}^{-1} \quad (\text{Gl. 9})$$

mit N_e = Anzahl der lumineszierenden Ionen im angeregten Zustand
 P_{eg} = Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission aus dem angeregten Zustand
 t = Zeit

Durch die logarithmische Auftragung der Intensität über die Zeit ergibt sich für ein Zwei-Niveau-System ein monoexponentieller Verlauf. Befinden sich in einem Phosphor in unterschiedlichen kristallographischen Lagen oder herrschen verschiedene Quenchingpfade, ist eine Abweichung vom monoexponentiellen Verlauf zu verzeichnen.

Während dieser Arbeit wurden Abklingmessungen an dem Fluoreszenzspektrometer in 20°-Schritten zwischen 77 K und 300 K durchgeführt. Dafür wurde μ s-gepulste Xenonlampe (Fa. Heraeus, Typ $\mu F920H$) bei 50 Hz genutzt (weitere Spektrometerkomponenten wie bei den temperaturabhängigen Emissionsmessungen). Die Anregung erfolgte bei 300 und 394 nm. Mithilfe der Spektrometersoftware konnten die resultierenden Abklingzeiten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden.

2.4.3 Quanteneffizienz

Die Messung der Quanteneffizienz QE (Kapitel 2.1.4.1) kann mit verschiedenen Methoden erfolgen. Dabei wird zwischen direkten und indirekten Messmethoden unterschieden. Liegt kein Referenzleuchtstoff vor, empfiehlt sich die direkte Analyse der Effizienz. Dafür wird das Anregungs- und Emissionsspektrum des zu untersuchenden Phosphors in einer *Ulbricht*-Kugel vermessen. Ebenso wird ein Weißstandard (BaSO_4) gemessen. Die Anzahl der

absorbierten Photonen wird durch die Intensitätsdifferenz der Anregungsmessungen erhalten, die Anzahl der emittierten Photonen durch die Differenz der Emissionsmessungen.¹⁴³ Bei der indirekten Quanteneffizienzmessung dient ein ähnliches Leuchtstoffsystem als Referenz. Durch einen Vergleich der Emissionsspektren von Probe und Referenz kann die Effizienz berechnet werden:

$$QE = QE_{Ref} \cdot \frac{\int(I_{Prob})d\lambda - \int(I_{dunkel})d\lambda}{\int(I_{Ref})d\lambda - \int(I_{dunkel})d\lambda} \cdot \frac{1 - R_{Ref}}{1 - R_{Prob}} \quad (\text{Gl. 10})$$

mit QE_{Ref} = Quanteneffizienz der Referenz
 $\int(I_{Prob})d\lambda$ = Emissionsintegral der Probe
 $\int(I_{dunkel})d\lambda$ = Emissionsintegral der Dunkelmessung
 $\int(I_{Ref})d\lambda$ = Emissionsintegral der Referenz
 R_{Ref} = Reflexion der Referenz
 R_{Prob} = Reflexion der Probe

Um das Dunkelrauschen des Detektors zu eliminieren, wird zuvor ein Dunkelspektrum aufgenommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Quanteneffizienzen mittels der indirekten Methode ermittelt. Die Anregung der Leuchtstoffe fand über zwei LEDs (Abbildung 21), die bei 270 nm (CT-Übergang) und 385 nm (4f-4f-Übergänge) ein Emissionsmaximum besitzen, statt.

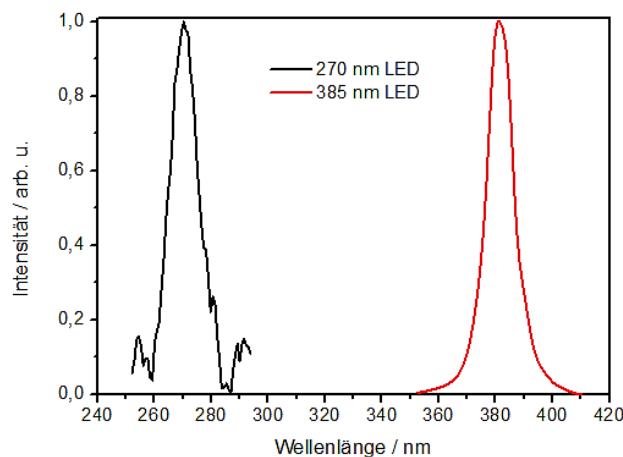


Abbildung 21: Emissionsspektren der LEDs (270 nm, 385 nm).

Mittels eines Spektrometers (Fa. *OceanOptics*, Typ *QEPro*) und einer *Ulbricht*-Kugel wurden die Emissionsspektren der Dunkelmessung, Referenz ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) und Proben aufgenommen.

2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl.: scanning electron microscopy, SEM) ermöglicht die strukturelle Untersuchung kleiner Objekte mit hoher Auflösung. Dafür wird ein fokussierter Elektronenstrahl (Primärstrahl) über die Oberfläche des zu untersuchenden Materials geführt. Dieser Strahl wird durch die Erhitzung von z.B. Wolframdrähten oder LaB_6 ¹⁴⁴ erzeugt, wodurch Elektronen emittieren. Durch das Vorhandensein eines elektrischen Feldes (5 bis 15 kV) findet eine Beschleunigung dieser Elektronen hin zum Probenmaterial statt. Darauf tritt die Oberfläche der Probe in Wechselwirkung mit dem Primärstrahl. Als Folge der Wechselwirkung werden Sekundär- und Rückstreuelektronen frei. Eine Detektion dieser Sekundärelektronen findet statt, die bildgebende Rückschlüsse auf die vorhandene Topographie liefert.

In dieser Arbeit wurde ein REM (Fa. *PhenomWorld*, Typ *Phenom Pro-X*) von genutzt, um die synthetisierten Proben auf ihre Morphologie und Partikelgröße zu untersuchen.

2.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern wird die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS, engl.: energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) genutzt. Durch den Elektronenstrahl findet eine Anregung der Atome in der Probe statt. Diese emittieren eine elementspezifische Röntgenstrahlung (charakteristisches Röntgenspektrum), was eine Identifizierung des Elements erlaubt. Allerdings kann auch eine Überlagerung der Emissionsbanden verschiedener Atome die Charakterisierung erschweren. Neben einer qualitativen Analyse ermöglicht die EDS auch eine quantitative Auswertung. Die Nachweisgrenze eines Elements ist dabei abhängig von der Ordnungszahl dieses Elements. Je größer die Kernladung, desto intensiver erscheint die Emission.¹⁴⁵

Mit der Kombination von REM und EDS entsteht die Möglichkeit der Elementanalyse im mikroskopischen Maßstab. Mithilfe der bildgebenden REM kann ein bestimmtes Partikel ausgewählt und durch EDS analysiert werden.

2.7 Messung von Phosphor-konvertierten LEDs

Zur Analyse der selbstgebauten Phosphor-konvertierten LEDs wurden diese zunächst ohne Leuchtstoff vermessen. Diese Blaumessungen sind nötig, um bei der anschließenden Auswertung das genaue InGaN-Spektrum inklusive Emissionsmaximum und Intensitäten zur Verfügung zu haben. Der Messaufbau (Abbildung 22) bestand dabei aus einem Stromerzeuger, der die LED mit 350 mA betrieb und über einen Computer gesteuert wurde. Während der Messung befand sich die Test-LED in einer *Ulbricht-Kugel* (Fa. *Instrument Systems*, Typ *ISP 250*), die Emission wurde an ein Spektrometer (Fa. *Instrument Systems*, Typ *CAS 140CT*) weiterleitet. Das Spektrometer verfügte über eine Spiegeloptik und *Czerny-Turner*-Monochromatoren, über die die Photonen an einen CCD-Detektor gelangten. Dieser wandelte die eingehende Strahlung in ein elektrisches Signal um, welches ausgewertet wurde.

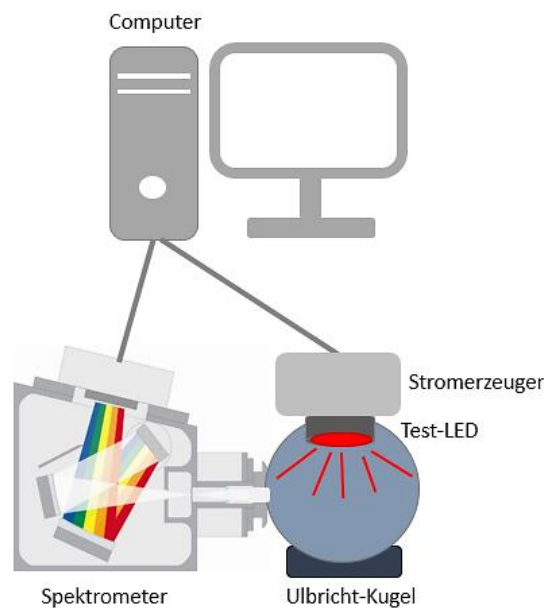


Abbildung 22: Schematischer LED-Messaufbau.

Nach der Blaumessung wurde dieselbe LED mit dem Leuchtstoff vermessen. Beide Emissionsspektren wurden in dem Bereich von 370 bis 780 nm aufgenommen. Die Software *SpecWin Pro* (Fa. *Instrument Systems*) ermöglichte es, aus den gemessenen Daten u. a. die Farbtemperatur, den Farbpunkt und die Effizienz des Leuchtstoffs zu berechnen.

2.8 N-O-Analyse

Die Gehaltsanalyse von Stickstoff und Sauerstoff in einer anorganischen Verbindung kann mittels Trärgasheißextraktion erfolgen. Dazu wird eine definierte Menge des zu untersuchenden Pulvers in einem hochreinen Kohlenstofftiegel bis 3000 °C erhitzt. Während dessen wird der Reaktionsraum mit einem inerten Trärgas (z.B. Helium oder Argon) durchflutet. Ab einer bestimmten Temperatur entweicht der Sauerstoff aus der Probe und verbindet sich mit dem Graphittiegel, wodurch CO, seltener CO₂, entsteht. Zur vollständigen Oxidation wird das Trärgas mit den beinhalteten Sauerstoffverbindungen über einen Kupferoxidkatalysator geleitet. Das entstandene CO₂ wird nachfolgend über Infrarotmesszellen detektiert und die auftretende Menge gemessen. Der ebenfalls entweichende Stickstoff verbindet sich zu N₂. Die Analyse des freiwerdenden N₂ erfolgt über Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Wärmeleitzellen. Da es sich bei der N-O-Analyse um eine sehr empfindliche Messung handelt und geringste N- oder O-Verunreinigungen zu fehlerhaften Werten führen, wird vor jeder Messung eine Kalibrierung der Sauerstoff- und Stickstoffmesszellen durchgeführt. Auch die genaue Wägung des Graphittiegels und das Spülen des Probenraums sind nötig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die N-O-Analysen an einem Gerät der Fa. *LECO* (Typ *TC600*) durchgeführt. Als Trärgas diente dabei 5.0 Helium, und die Proben befanden sich in Hochtemperaturtiegeln (*LECO* Nr. 782-720). Die Probeneinwaage betrug jeweils 20 mg, und es wurden drei Einzelbestimmungen pro Probe durchgeführt.

3 Spezieller Teil

3.1 Eu^{3+} -dotierte Langasite als LED-Phosphore: Stand der Literatur

Das erste Langasit, Calciumgalliumgermanat $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, wurde 1980 wissenschaftlich untersucht.^{146, 147} Zeitnah folgten weitere Vertreter, wie $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGSi)^{148, 149}, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ (LGGe)¹⁴⁹ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$ (LGTi)¹⁴⁹.

Alle Langasite besitzen die allgemeine Formel $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ (Wyckoff-Notation $(\text{A}_3)^{3e} (\text{B}_1)^{1a} (\text{C}_3)^3 (\text{D}_2)^{2d} (\text{O}_2)^{2d} (\text{O}_2)^{6g} (\text{O}_2)^{6g}$, Tabelle 8), wobei A eine Position ist, die von einem Sauerstoffatomdodekaeder (verzerrter Thomson-Würfel) umgeben ist. Die Positionen B ist oktaedrisch, C und D sind tetraedrisch umgeben, wobei der Radius der Position C größer ist als der Radius der Position D. Die beiden letztgenannten Tetraeder unterscheiden sich neben der Größe auch in der Symmetrie bzw. der Wyckoff-Position.

Tabelle 8: Wyckoff-Positionen und Atomlagen von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$ nach Takeda¹⁵⁰ et al.

Position	Atom	Wyckoff-Position	x/a	y/b	z/c
A	La	$3e$	0,4273	0	0
B	Ga1	$1a$	0	0	0
C	Ga2	$2d$	$1/3$	$2/3$	0,4678
D	Ga3	$3f$	0,7580	0	$1/2$
O	O1	$2d$	$1/3$	$2/3$	0,825
O	O2	$6g$	0,457	0,316	0,689
O	O3	$6g$	0,227	0,081	0,251

Die vier verschiedenen Polyeder sind verknüpft und bilden eine Schichtstruktur aus (Abbildung 23). Dabei wechseln sich zwei unterschiedliche Schichten ab, eine besteht aus C- und D-Tetraedern, die zweite Schicht aus den A-Dodekaedern und B-Oktaedern. Langasite kristallisieren im trigonalen Kristallsystem (Raumgruppe $P321$, Nr. 150) mit einer Formel-einheit pro Elementarzelle.¹⁵¹ Tabelle 8 zeigt die Wyckoff-Positionen und Atomlagen von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$ (LGSn). Dieses Langasit besitzt ebenfalls die Raumgruppe $P321$ mit den Gitterparametern $a = 8,2670 \text{ \AA}$ und $c = 5,1633 \text{ \AA}$.¹⁵⁰

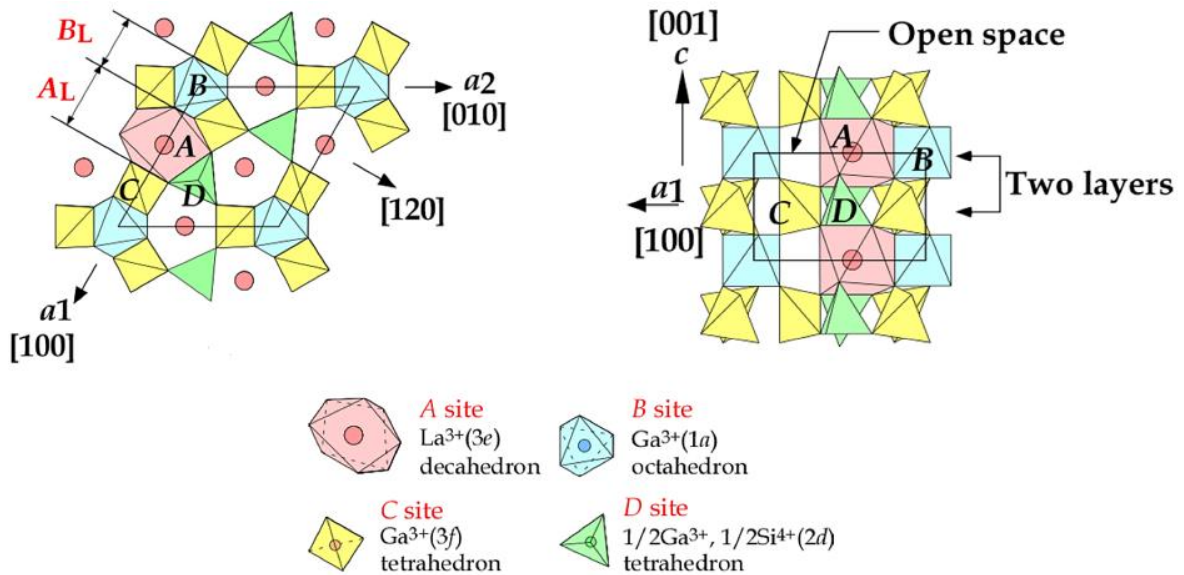


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Langasitstruktur am Beispiel von LGSi. With permission of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers (KIEEME).¹⁵²

LGSi ist der prominenteste Vertreter der Langasitfamilie. In dieser Verbindung werden die A-Position durch La und die B- und C-Positionen durch Ga besetzt. Bei der D-Position handelt es sich um eine mischbesetzte Lage, die zur Hälfte mit Ga- und zur Hälfte mit Si-Atomen besetzt ist (Abbildung 23, Tabelle 9).¹⁵¹ Nach vollständiger Substitution von Si/Ge durch Ti zeigen die Verbindungen jedoch andere Besetzungen der Lagen. *Takeda et al.*¹⁵⁰ konnten mit pulverdiffraktometrischen Daten die Kristallstruktur von LGSi, LGGe und LGTi bestimmen. Die kristallographische Lage B war zu 20% mit Ga und zu 80% mit Ti besetzt. Die restlichen Ti-Atome befanden sich auf der Lage C. Bei La₃Ga₅SnO₁₄^{149, 153} findet eine vollständige Besetzung der kristallographischen Lage B durch Zinn statt. Diese Kristallstruktur findet man auch für La₃Ga₅HfO₁₄ (LGHf)¹⁴⁹ und La₃Ga₅ZrO₁₄ (LGZr)^{149, 152} Somit können diese sechs Langasite in zwei Gruppen aufgeteilt werden, zum einen LGSi, LGGe und LGTi in die Gruppe der ungeordneten Verbindungen mit statistischer Besetzung der D-Position bzw. B- und C-Position und zum anderen LGSn, LGHf und LGZr in die Gruppe der geordneten Langasite (Tabelle 9).

Tabelle 9: Besetzungsparameter und Koordinationszahlen der verschiedenen Lagen.

Langasit	(A ₃) ^{3e} VIII	(B ₁) ^{1a} VI	(C ₃) ^{3f} IV	(D ₂) ^{2d} IV
La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	La	Ga	Ga	0,5 Ga; 0,5 Si
La ₃ Ga ₅ GeO ₁₄	La	Ga	Ga	0,5 Ga; 0,5 Ge
La ₃ Ga ₅ TiO ₁₄	La	0,2 Ga; 0,8 Ti	0,93 Ga; 0,07 Ti	Ga
La ₃ Ga ₅ SnO ₁₄	La	Sn	Ga	Ga
La ₃ Ga ₅ HfO ₁₄	La	Hf	Ga	Ga
La ₃ Ga ₅ ZrO ₁₄	La	Zr	Ga	Ga

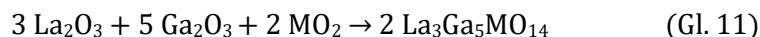
Zurzeit sind über 200 ungeordnete und 50 Vertreter, die mit Langasit-Struktur kristallisieren, bekannt.¹⁵⁴ Einige Beispiele sind in Tabelle 10 genannt. Dabei stellen Gallate, Silicate und Germanate Verbindungsklassen mit den meisten Vertretern dar. Bis auf das Oxidnitrid $\text{Ln}_3\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y; } 0 \leq x \leq 1$), handelt es sich bei allen Langasiten um Oxide. Anzumerken ist allerdings, dass der Stickstoffgehalt des von Käll¹⁵⁶ et al. beschriebenen Langasites $\text{Ln}_3\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y; } 0 \leq x \leq 1$), nicht eindeutig bestimmt wurde. Die Schlussfolgerung, dass Stickstoff eingebaut wurde, bezieht sich ausschließlich auf die verwendeten Edukte und die Stabilität des Produkts, welches als reines Oxid nicht synthetisiert werden konnte.¹⁵⁶ Dadurch erscheint die teilweise Substitution des Sauerstoffs durch Stickstoff in $\text{Ln}_3\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$ fraglich.

Tabelle 10: Zusammenstellung einiger literaturbekannter Langasite.

Langasit	Zusammensetzung	Literatur
Na ₂ AGe ₆ O ₁₄	A = Ca, Sr	157
NaA ₂ MGe ₅ O ₁₄	A = Ca, Sr, Pb; M = Ga, Al, Fe, Sc, In	157
Sr ₃ BGe ₅ O ₁₄	B = Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Mn	157
A ₃ XY ₃ Z ₂ O ₁₄	A = Ca, Sr, Ba, Pb; X = Sb, Nb, Ta; Y = Ga, Al, Fe, In; Z = Si, Ge	158
Ln ₃ Ga ₅ MO ₁₄	Ln = La, Pr, Nd; M = Si, Ge, Ti, Sn, Zr, Hf;	149, 158
Sm ₃ Ga _{5-x} Al _x SiO ₁₄	X = 3 < x < 5	
La ₃ M _{0,33} Ga _{5,67} O ₁₄	M = Mo, W	159
Ln ₃ Al _{3+x} Si _{3-x} O _{12+x} N _{2-x}	Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y; 0 ≤ x ≤ 1	156

In der Literatur wurden für diese Langasite verschiedene Synthesebedingungen diskutiert unter denen sie phasenrein hergestellt werden können. Polykristalline Pulver konnten durch

Festkörpersynthesen aus den oxidischen Edukten hergestellt werden, wobei für die Synthese von LGSn, LGHf und LGZr höhere Temperaturen und Dauern (1450 °C, 10-40 h) benötigt wurden als für LGSi, LGGe und LGTi (1400 °C, 10-14 h).



Bei der Reaktion zu $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}$ ($M = \text{Hf}$ und Zr) wurden geringe Anteile von Nebenphasen $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ gebildet.¹⁵² Untersuchungen mittels Differenzthermoanalyse (DTA) von LGSi und LGGe zeigten kongruentes Schmelzverhalten mit Schmelztemperaturen von 1490 °C.^{152, 160} Die Verbindungen mit $M = \text{Hf}$, Zr und Ti schmolzen bei 1550 °C inkongruent auf. Bis auf LGSn schmolzen die anderen drei Langasite bei einer Temperatur von 1550 °C.¹⁵² Daraus lässt sich schließen, dass für eine großtechnische Einkristallherstellung lediglich LGSi und LGGe geeignet sind. Diese Vermutung wurde durch Versuche zur Kristallzucht von LGTi, LGZr und LGHf bestätigt.¹⁵² Auch die Einkristallzucht von LGGe erwies sich, aufgrund Verdampfung von Germanium, als großtechnisch schwierig.¹⁶⁰ Von LGSi konnten mittels des *Czochralski*-Verfahrens Einkristalle mit Kantenlängen von bis zu 10,2 cm hergestellt werden.¹⁶¹ Diese wurden z.B. als Wafer von zahlreichen Firmen weltweit verkauft.^{162, 163}

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ besitzt einen ausgeprägten Piezoeffekt, eine niedrige Dielektrizitätskonstante und einen hohen Kopplungskoeffizienten, auch bei hohen Temperaturen.¹⁶⁴ Daher wird des weil α -Quarz in den Anwendungen als Volumenschwinger (engl.: Bulk Acoustic Wave, BAW)^{165, 166}, Oberflächenschwinger (engl.: Surface Acoustic Wave, SAW)^{167, 168} und elektrooptischer Güteschalter (engl.: Q-switch)^{169, 170} durch LGSi abgelöst.

Das zweite, umfangreiche Einsatzgebiet von Langasiten beruht auf der Ausnutzung der Lumineszenz. Positiv sind die hohe Stabilität der Struktur und die Möglichkeit der Kationensubstitution. Das Langasitgitter dient als Wirtsgitter. Durch Dotierung mit Lanthanoiden oder Übergangsmetallen können lumineszierende Verbindungen erhalten werden. So kann z.B. durch Dotierung von LGSi mit Nd ein Laserkristall erzeugt werden.¹⁷¹⁻¹⁷³ Wegen der ungeordneten Struktur des $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, sind die Absorptions- und Emissionslinien breit. Verbindungen, dotiert u.a. mit Fe^{3+} (E_{max} : 676 nm)¹⁵⁴, Mn^{4+} (E_{max} : 673 nm)¹⁷⁴, Er^{3+} und Yb^{3+} (E_{max} : 550 nm)¹⁷⁵ oder Cr^{3+} (E_{max} : 1070 nm)¹⁷⁶, wurden ebenfalls in der Literatur diskutiert. Des Weiteren konnte durch die Dotierung von LGSi mit trivalentem Europium ein intensiv rot-emittierendes Material (nach UV-Anregung) synthetisiert werden. Vor allem untersuchten *Georgescu et al.* die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung im Hinblick auf die Anwendung als roten Leuchtstoff.¹⁷⁷ Dafür wurden Reflexions-, Emissions-, und Absorptionsmessungen von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ 5%

durchgeführt (Abbildung 24).^{178, 179} Eine Eu^{3+} -Lumineszenzlebensdauer von 1 ms¹⁸⁰ und eine Quanteneffizienz von 63%¹⁸¹ wurden bestimmt.

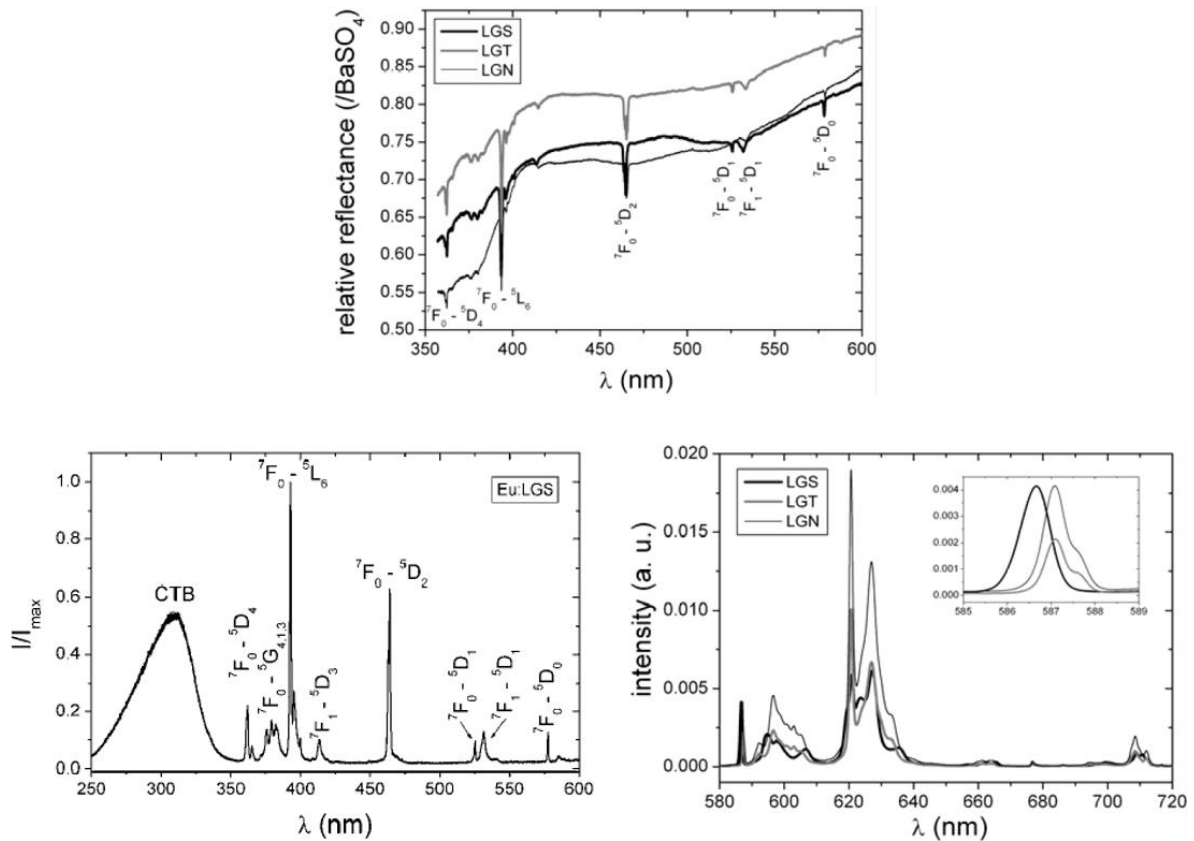


Abbildung 24: Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, oben: Reflexionsmessung; links: Absorptionsmessung, rechts: Emissionsmessung. Reprinted with permission of the Journal of Optoelectronics and Advanced Materials¹⁷⁷.

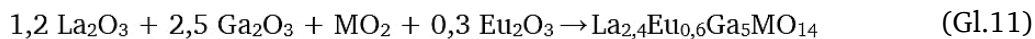
Eine weitere Verbindung, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ dotiert mit Eu^{3+} , wurde teilweise charakterisiert. Lu et al.¹⁸² untersuchten die spektroskopischen Eigenschaften (diffuse Reflexion, Anregung und Emission) dieser Verbindung bei Raumtemperatur bis zu einer Dotandenkonzentration von 1,4%. Allerdings lag das Hauptaugenmerk dieser Arbeit in der Analyse eines Eu^{3+} - Bi^{3+} -kdotierten Langasits.

Diese Ergebnisse bekräftigen das vorhandene Potential dieser Stoffklasse für rote Leuchtstoffe. Jedoch wurden noch keine Applikationsuntersuchungen für die bislang diskutierten Langasite vorgenommen. Da LGSi und LGGe eine ausgeprägte Absorption bei 250-350 nm und bei ca. 400 nm besitzen, wäre die Verwendung als LED-Phosphor denkbar. Dafür wären allerdings noch einige Voraussetzungen (siehe Kapitel 2.1.4.1), wie z.B. die thermische Stabilität des Materials und der Lumineszenz zu belegen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen das Temperaturverhalten von LGSi:Eu und LGGe:Eu beleuchtet werden. Auch soll die Quanteneffizienz von LGSi gesteigert werden, was durch höhere Dotandenkonzentration oder Veränderungen am Wirtsgitter realisiert werden könnte. Die QE von LGGe:Eu sind noch nicht bekannt. Ebenfalls sollen erstmals $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ mit $M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ und Zr synthetisiert und charakterisiert werden. Schließlich sollen die Verbindungen in eine LED verbaut werden, um die tatsächliche Applizierbarkeit zu überprüfen.

3.2 Synthese und Untersuchung der ungeordneten Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$

Die Synthese der Europium-dotierten Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$ erfolgte mittels Festkörpersynthese. Als Beispiel ist die Reaktionsgleichung für die Umsetzung mit 20% Eu^{3+} aufgeführt ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$):



Die zuvor voluminösen und flockigen Pulver zeigten nach der Synthese ein anderes Erscheinungsbild. Bei allen drei Umsetzungen wurde ein fester und stark zusammengeschrumpfter Bodenkörper erhalten, der bei Tageslicht eine leichte Rosafärbung aufwies (Abbildung 25, oben). Je höher dabei die Konzentration des trivalenten Europiums in den ungeordneten Langasiten, desto fester wurden die Produkte und desto ausgeprägter zeigte sich diese Färbung. Während der Hochtemperatursynthese ist es wahrscheinlich, dass Eu_2O_3 als Flussmittel wirkte, wodurch die Schmelztemperatur herabgesetzt wurde. Dies erklärt die höhere Dichte der Proben nach erhöhter Zugabe des Dotanden. Die Rosafärbung der Produkte wurde ausschließlich bei dotierten Langasiten beobachtet. Dies lässt vermuten, dass Eu^{3+} bereits bei Absorption von Tageslicht eine geringe Emission aufweist.

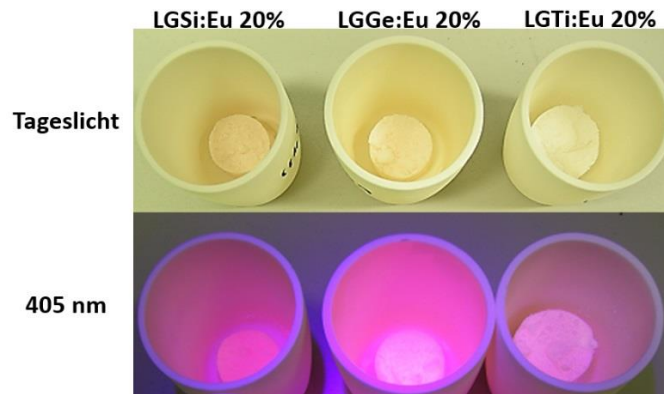


Abbildung 25: Proben von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Eu}$ 20%, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Eu}$ 20% und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}:\text{Eu}$ 20% nach der Hochtemperatursynthese; oben: Tageslicht und unten: Licht mit $\lambda = 405 \text{ nm}$.

Eine deutliche Emission der dotierten, ungeordneten Längasite wurde bei Beleuchten mit $\lambda = 405 \text{ nm}$ beobachtet (Abbildung 25, unten). Leuchtstoffe, die mit Eu^{3+} dotiert sind, zeigen eine orange-rote Emission. Die beobachtete rosafarbene Emission resultierte aus einer Mischung der roten Eu-Emission und der violetten Emission der Taschenlampe.

Im Folgenden wurden die Proben fein verrieben und diffraktometrisch untersucht. Für phasenreine Proben erfolgte eine spektroskopische Analyse.

3.2.1 Kristallographische Untersuchung

Um die Phasenreinheit der synthetisierten Längasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ zu analysieren und den Einfluss der Eu^{3+} -Konzentration auf das Kristallgitter zu untersuchen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme angefertigt.

Mithilfe der Referenzdiffraktogramme von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ¹⁴⁹, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ ¹⁸³ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$ ¹⁸³ wurde die Identität der Probe bestätigt (Abbildung 26). Es wurden keine zusätzlichen Reflexe gemessen, wodurch die Phasenreinheit belegt wurde. Somit kristallisierten die drei hier beschriebenen Längasite isotyp zu den literaturbekannten Phasen im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P321$.

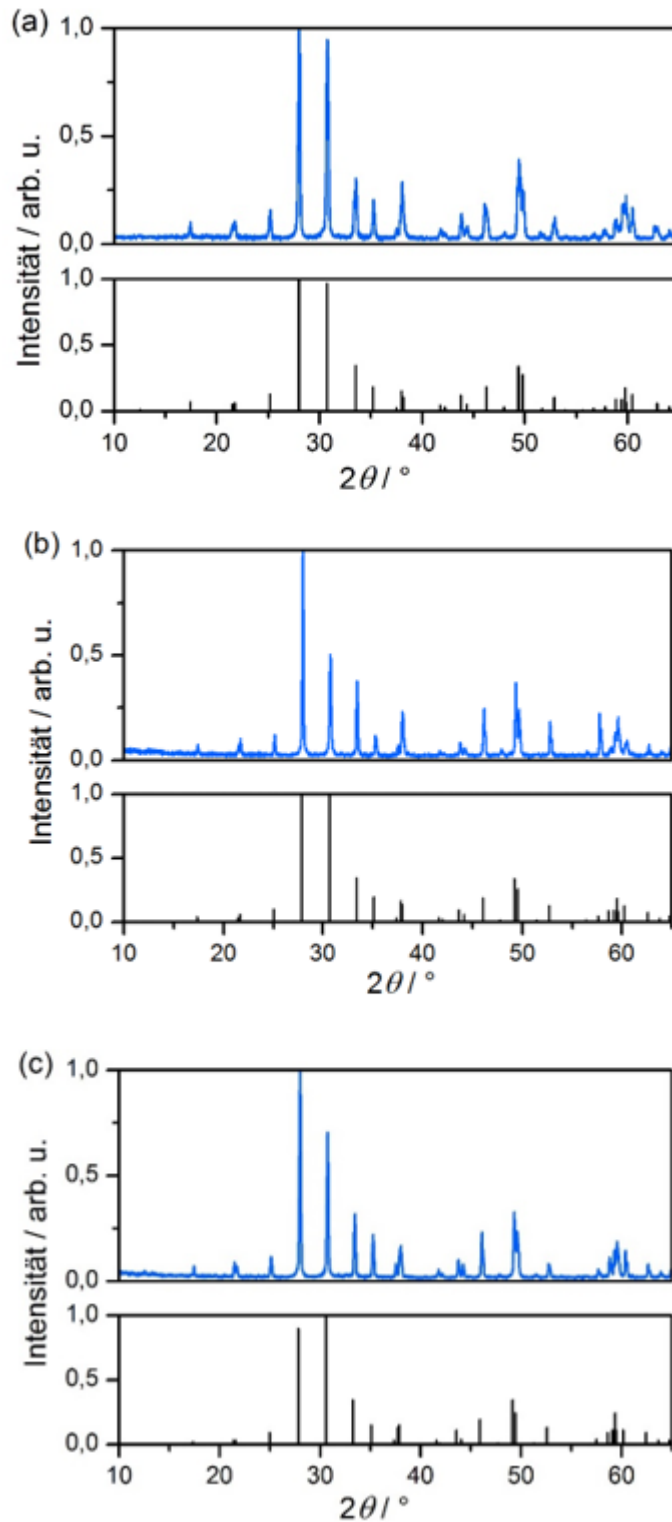


Abbildung 26: Röntgenpulverdiffraktogramme von a) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, b) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, c) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$; blau: experimentelle Messungen, schwarz: Referenzdaten.

Die Reduktion der Glüh­temperatur oder -dauer unter 1400°C bzw. 24 h führte zu Nebenprodukten wie LaGaO_3 , Ga_2O_3 , MO_2 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$), was auf eine unvollständige Reaktion schließen ließ. In der Literatur wurden ebenfalls Bemühungen beschrieben, die hohen

Reaktionstemperaturen zu verringern. *Ouzaouit*¹⁸⁵ et al. veröffentlichten eine weitere Syntheseroute, bei der LGSi bei einer Temperatur von 1200 °C in sechs Stunden phasenrein erhalten wurde. Jedoch benötigt diese Synthese Vorkalzinierungsschritte, das Pressen der Edukte, Verreiben der Zwischenprodukte und das Hinzufügen einiger Edukte im Überschuss. Bei den in dieser Arbeit gewählten Synthesebedingungen konnten LGSi, LGGe und LGTi sowohl undotiert als auch dotiert in nur einem Reaktionsschritt bei gleichbleibenden Parametern ohne vorheriges Verdichten zu einem Pressling oder das Hinzufügen eines Edukts im Überschuss dargestellt werden. Daher wurden keine weiteren Variationen der Synthesebedingungen durchgeführt. Unter Substitution von La^{3+} durch Eu^{3+} wurden bis zu einer Europiumkonzentration von 20% bei LGSi:Eu^{3+} , 25% bei LGGe:Eu^{3+} und 25% bei LGTi:Eu^{3+} die phasenreinen Produkte erhalten. Die weitere Erhöhung der Eu-Menge führte zur Bildung von $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und LaGaO_3 als Nebenprodukt in allen drei Systemen, wobei als Hauptprodukt immer noch die jeweilige Zielverbindung zu identifizieren war. Der Vergleich der Volumina der Elementarzellen der undotierten Verbindungen mit denen von *Takeda* et al.¹⁵² veröffentlichten Werten zeigte eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 11: Elementarzellenvolumina von undotiertem LGSi, LGGe und LGTi.

Elementarzellenvolumen	gemessen	Literatur ¹⁵⁰
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	294,5(1)	294,4
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$	297,5(1)	297,9
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$	298,9(1)	299,1

Die Auftragung der vereinfachten Elementarvolumina gegen die Dotandenkonzentration verdeutlicht eine Verkleinerung der Elementarzellen mit zunehmender Eu^{3+} -Konzentration (Abbildung 27).

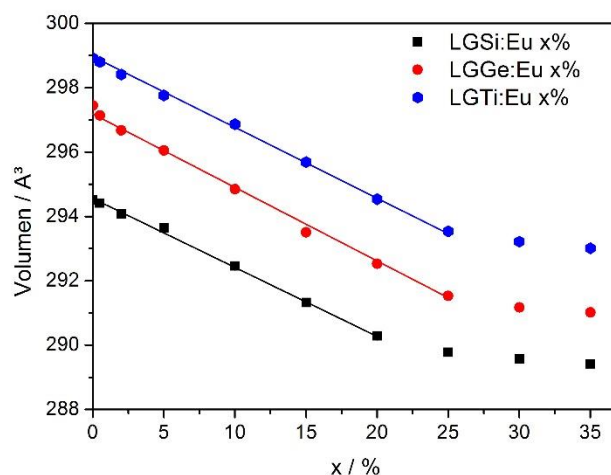


Abbildung 27: Auftragung der Elementarzellenvolumina gegen die Eu^{3+} -Konzentration. Die Fehlerbalken befinden sich innerhalb der Datenpunkte.

Dieses lässt sich durch die unterschiedlichen Ionenradien von La^{3+} ($r = 1,16 \text{ \AA}$; Koordinationszahl 8) und Eu^{3+} ($r = 1,066 \text{ \AA}$; Koordinationszahl 8) erklären.¹⁵⁵ Durch das Dotieren mit einem Ion, das einen um 8% kleineren Radius hat, verringert sich das Volumen. In Abbildung 27 zeigt sich bis 20% (LGSi), 25% (LGGe) und 25% (LGTi) Eu-Einbau ein fast linearer Zusammenhang zwischen der Eu^{3+} -Konzentrationen und den Volumina, entsprechend der *Vegard'schen Regel*¹⁸⁶ ein Beleg für die erfolgreiche Mischkristallbildung. Durch die weitere Erhöhung der Eu-Konzentrationen wurde keine weitere Verkleinerung der Elementarzelle beobachtet. Wie bereits erwähnt, wurden in diesem Konzentrationsbereich erstmals die Reflexe des Granats $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ detektiert.

3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Nach Bestätigung des Vorliegens phasenreiner Pulver von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$ sowie mit trivalentem Europium dotierter Varianten, wurden diese Proben spektroskopisch untersucht. Dies geschah mittels diffuser Reflexions-, Emissions- und Absorptionsmessungen.

3.2.2.1 Diffuse Reflexionsmessungen

Die Reflexionsspektren von LGSi, LGGe und LGTi sind in den Abbildung 28 a-c dargestellt. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Dabei wurden für jede Verbindung vier Proben mit verschiedenen Eu^{3+} -Konzentrationen von 0 bis 20% gemessen. Die Reflexions-

spektren der drei undotierten Langasite zeigten, neben einem relativ linearen Reflexionsverhalten von 350 bis 750 nm, Absorption zwischen 250 und 350 nm. Diese bereits in der Literatur diskutierte Absorptionen der reinen Wirtsgittermaterialien erfolgte durch einen Elektronentransfer vom Valenzband zum unteren Ende des Leitungsbandes. Das Valenzband hat 2p-Sauerstofforbitale und das Leitungsband wird überwiegend durch 5d-Elektronen von Lanthan besetzt.¹⁸⁷

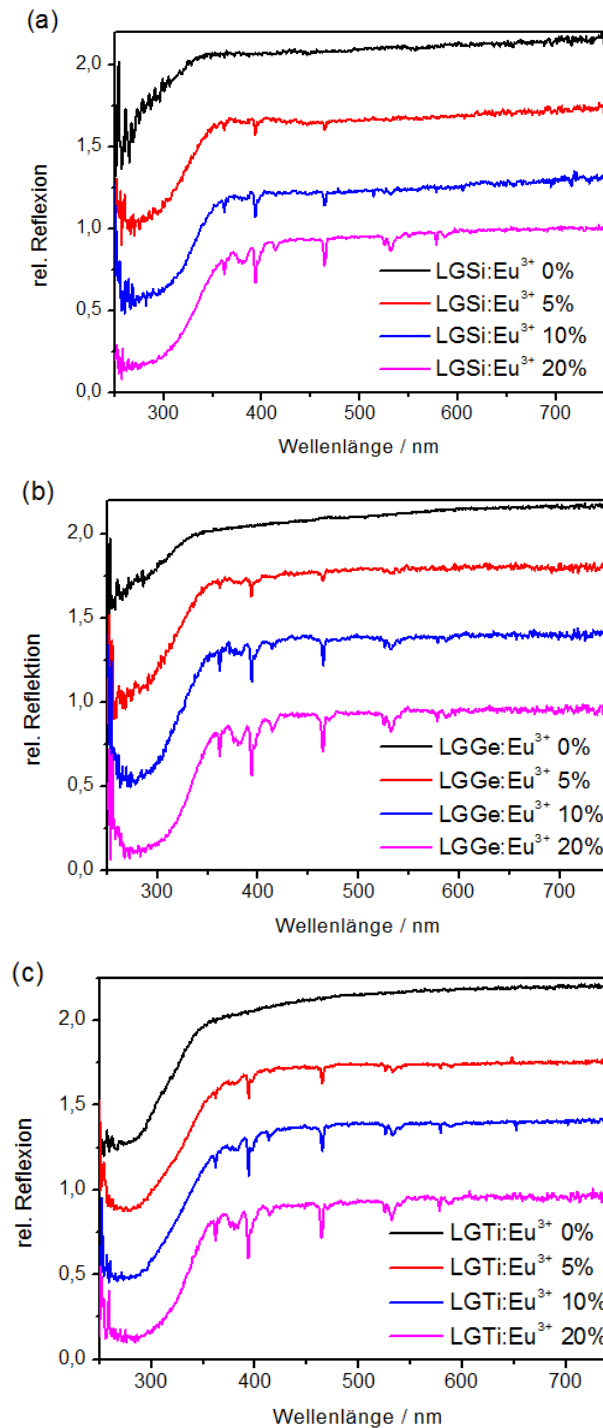


Abbildung 28: Reflexionsspektren von a) LGSi:Eu 0 - 20%, b) LGGe:Eu 0 - 20% und c) LGTi:Eu 0 - 20%. Die Spektren besitzen einen vertikalen Versatz von 0,4 Einheiten.

Mit Hilfe der Spektren von undotiertem LGSi, LGGe und LGTi wurde nach *Dorenbos*^{133, 188} die Bandlückenenergien E_{BG} dieser Verbindungen berechnet. Dazu wurde zunächst, mithilfe von Gleichung 12, die Anregungsenergie der Bandlücke E_{EX} auf Basis der Reflexionsmessungen bei Raumtemperatur berechnet.

$$E_{EX} = E_{FA} + 0,35 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 12})$$

Die fundamentale Absorption E_{FA} konnte dabei graphisch aus den Reflexionsspektren ermittelt werden, indem ein Schnittpunkt zwischen der Probenreflexion und der Bandlückenabsorption abgelesen wurde (Abbildung 29).

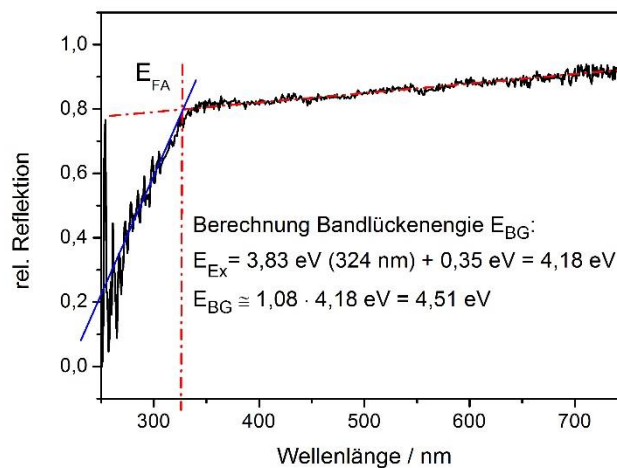


Abbildung 29: Bestimmung der fundamentalen Absorption für LGSi mit zugehöriger Berechnung.

Die Schnittpunkte bei 324 nm (3,83 eV) für LGSi, 322 nm (3,85 eV) für LGGe und 363 nm (3,41 eV) für LGTi wurden ermittelt. E_{BG} wurde gemäß Gleichung 13 berechnet (Beispielrechnung Abbildung 29).

$$E_{BG} = 1,08 \cdot E_{EX} \quad (\text{Gl. 13})$$

Dadurch wurden Bandlückenenergien von 4,51 eV (LGSi), 4,54 eV (LGGe) und 4,07 eV (LTi) für die polykristallinen Pulver bestimmt. In der Literatur sind ausschließlich E_{BG} -Werte für LGSi und LGGe bekannt. Messungen an LGSi-Einkristallen zeigten Energien von 6,6 eV (10 K)¹⁵¹ bzw. 5 eV (Raumtemperatur)^{189, 190} und für LGGe-Pulver wurde eine Bandlückenenergie von 5,2 eV bei Raumtemperatur bestimmt.¹⁸² Die hier ermittelten E_{BG} -

Werte zeigten demnach Abweichungen von den bereits veröffentlichten Werten. Gründe hierfür könnten die unterschiedliche Morphologie (Einkristall und Pulver) und verschiedenen Methoden zur Ermittlung der Energiebeträge sein.

Das Dotieren der ungeordneten Langasite bewirkte eine Veränderung der Absorptionsbanden zwischen 250 und 350 nm. Mit steigenden Europiumkonzentrationen verbreiteten sie sich. Verantwortlich hierfür ist vermutlich ein Elektronentransfer von einem 2p-Orbital von Sauerstoff in ein leeres 4f-Orbital von Europium ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$). Von 350 bis 600 nm zeigten LGSi, LGGe und LGTi außerdem zusätzliche schmalbandige Absorptionslinien. Diese 4f-4f-Übergänge wurden mit steigendem Aktivatorgehalt intensiver, was auf eine Erhöhung der lumineszierenden Spezies zurückzuführen ist. Der Vergleich von mit 20% Eu dotiertem LGSi, LGGe und LGTi zeigt ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten mit vergleichbaren Intensitäten (Abbildung 30). Dies ist nicht erstaunlich, da die Lagen der 4f-4f-Übergänge größtenteils unabhängig von der herrschenden Kristallstruktur sind. Allerdings weisen die Spektren der drei Verbindungen einen, wenn auch geringen, Unterschied in den Absorptionsbasislinien auf, wobei LGTi die ausgeprägteste Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich hat. Gründe hierfür könnten eine leichte Graufärbung der Proben durch hohe Synthesetemperaturen, Streuung an unterschiedlich großen Pulverpartikeln oder Messartefakte sein.

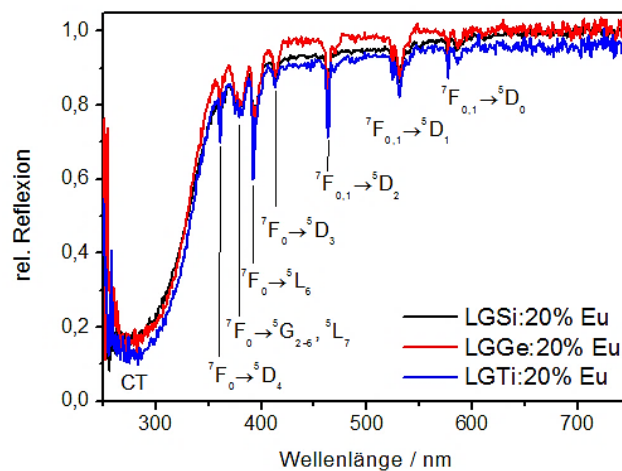


Abbildung 30: Reflexionsspektren von mit 20% Eu dotiertem LGSi, LGGe und LGTi.

Mit Hilfe des *Dieke*-Diagramms³¹ und der Arbeiten von *Binnemans*¹⁹¹ konnte eine Zuordnung der vorhandenen Übergänge erfolgen, wobei ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) und ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) die intensivsten Übergänge darstellten (vollständige Zuordnung in Abbildung 30).

3.2.2.2 Emissionsspektren

Durch die Auswertung der Reflexionsspektren konnte Strahlung zweier Wellenlängen bestimmt werden, bei denen eine ausgeprägte Absorption vorhanden war. Diese wurde zum einen durch den quantenmechanisch erlaubten $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -CT-Übergang (300 nm) und zum anderen durch den verbotenen 4f-4f-Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) verursacht. Die Anregung der Langasite LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% bei diesen Wellenlängen lieferte deutlich messbare Emissionen. Abbildung 31 (a) und (b) zeigen die Emissionsspektren, wobei unabhängig von den Anregungswellenlängen Emissionspeaks zwischen 577 und 708 nm erhalten wurden.

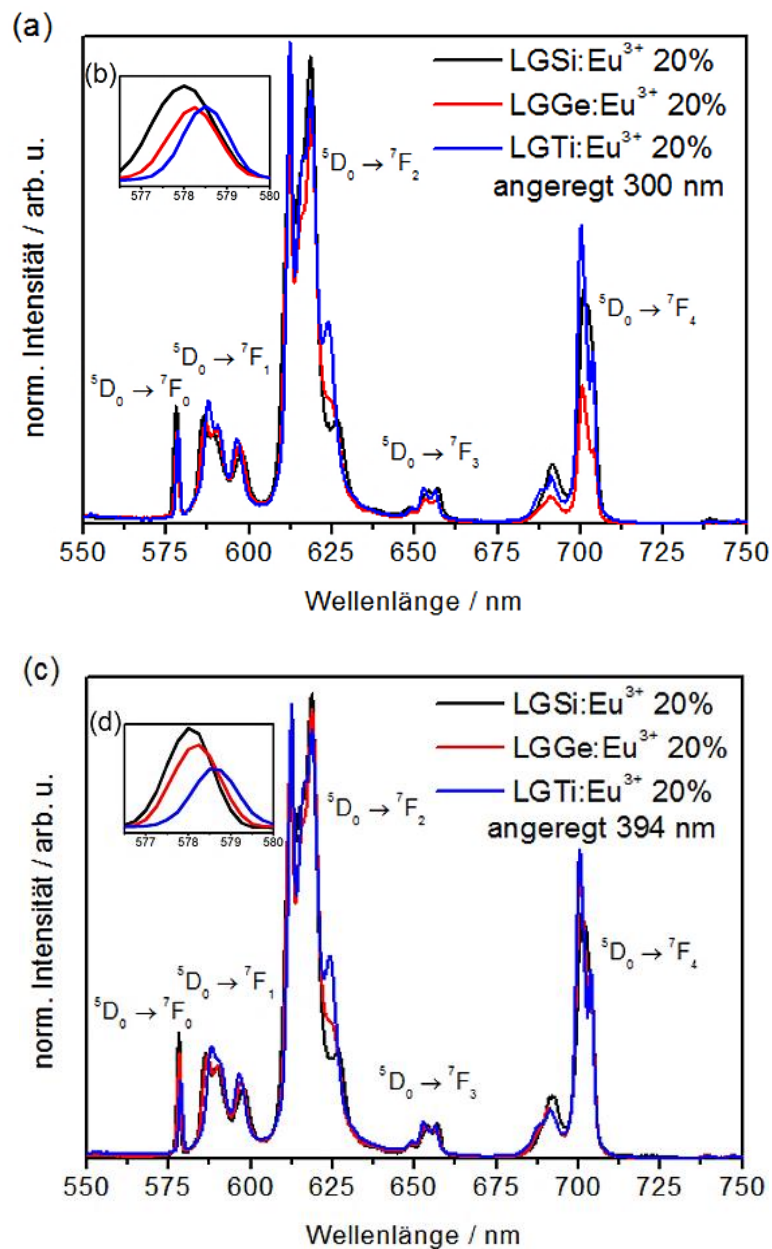


Abbildung 31: Emissionsspektren von 20% dotiertem LGSi, LGGe und LGTi angeregt mit a) 300 nm und c) 394 nm bei Raumtemperatur. Die Vergrößerung b) und d) zeigen den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang.

Ebenfalls mit Hilfe des *Dieke*-Diagramms wurden die einzelnen Emissionslinien bestimmten 4f-4f-Übergängen zugeordnet. Dadurch wurden strahlende Übergänge von $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ mit $0 \leq J \leq 4$ identifiziert. Da Eu^{3+} die kristallographische Lage von La^{3+} mit C_2 -Symmetrie besetzt, kann durch Analyse der Emissionslinien von $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ die Anzahl der vorhandenen kristallographischen Lagen vorhergesagt werden.¹⁹¹ Wie in der Vergrößerung Abbildung 31 b) und d) zu sehen, zeigten die $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionen von LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe: Eu³⁺ 20% und LGTi: Eu³⁺ 20% jeweils eine Linie bei ca. 578 nm. Auf die Untersuchung der Peaksymmetrien wird nachfolgend bei den temperaturabhängigen Emissionsmessungen eingegangen. Das Vorhandensein ausschließlich eines $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Peaks erschien erstaunlich, da alle drei Langasite eine ungeordnete Struktur aufweisen, wobei sich die kristallographische Umgebung des Eu-Ions unterscheidet. Außerdem können hohe Eu³⁺-Konzentrationen zu der Besetzung von Zwischengitterplätzen oder Ausbildung von Eu-Clustern führen¹⁹², was ebenfalls mittels der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionspeaks nicht detektiert werden konnte. Daraus wurde gefolgert, dass sich Eu³⁺ auf den La³⁺-Positionen statistisch verteilt befand. Durch einen Vergleich der Peakpositionen der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionen durch Strahlung mit $\lambda = 300$ oder 394 nm konnte eine Verschiebung hin zu größeren Wellenlängen von LGSi zu LGTi festgestellt werden. Die Emissionsmaxima des diskutierten Übergangs liegen bei 578 nm (LGSi:Eu 20%), 578,25 nm (LGGe:Eu 20%) und 578,5 nm (LGTi:Eu 20%). Diese Maxima sind unabhängig von den Anregungswellenlängen. Ihre Positionen weisen einen Zusammenhang mit der Kovalenz der Bindungen zwischen Liganden und Zentralatom auf. Somit besitzen Si, Ge und Ti einen geringen Einfluss auf die lumineszierenden Eu³⁺-Ionen. Da diese Atome und Eu dieselben Sauerstoffanionen koordinieren (Eu³⁺-O²⁻-Si⁴⁺/Ge⁴⁺/Ti⁴⁺), zeigte sich die veränderte Eu³⁺-Koordination im Emissionsspektrum. Der kovalente Charakter der Eu-O-Bindung nimmt von LGSi über LGGe zu LGTi zu, da Ti⁴⁺ einen größeren Ionenradius mit geringerer Elektronegativität aufweist (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich der Ionenradien und Elektronegativitäten von Si, Ge und Ti sowie Bindungslängen La-O in den entsprechenden Langasiten

M⁴⁺	Si	Ge	Ti
Ionenradius¹⁵⁵ r/Å,	0,260	0,390	0,420; (0,605)
Koordinationszahl IV (und VI)			
Bindungslänge /Å¹⁵⁰			
La-O	2,608	2,595	2,604
Elektronegativität¹⁹³	1,74	2,02	1,32

Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der spektroskopischen Untersuchung von Eu-dotierten TiO₂-SiO₂-Gläsern beschrieben.¹⁹⁴ Durch die Zugabe von TiO₂ zu SiO₂ verschob sich die ⁵D₀ → ⁷F₀-Emission zu größeren Wellenlängen, da der kovalente Charakter der Eu-O-Bindung zunahm. Außerdem wurde eine Verringerung der Halbwertsbreiten des ⁵D₀ → ⁷F₀-Emissionspeaks mit zunehmendem TiO₂-Gehalt beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unabhängig von der Anregung (CT oder 4f) Halbwertsbreiten für 34 cm⁻¹ LGSi:Eu 20%, 33 cm⁻¹ für LGGe:Eu 20% und 34 cm⁻¹ für LGTi:Eu 20% bestimmt, es konnten also mittels dieser Methode keine signifikanten Veränderungen detektiert werden.

Zwischen 582 bis 604 nm ist in Abbildung 31a und c der Übergang ⁵D₀ → ⁷F₁ (angeregt bei 300 und 394 nm) zu sehen. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten für diesen magnetischen Dipolübergang unabhängig von der kristallographischen Eu³⁺-Umgebung sind, wurden die Emissionsspektren durch das Integral dieses Übergangs normiert.⁴⁰ Die Peaks zeigen für die Verbindungen LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% die Aufspaltung in drei Stark-Level, was die C₂-Symmetrie für die Eu³⁺-Lage bestätigt. Diese Aufspaltung spiegelt die Kristallfeldaufspaltung des ⁷F₁-Niveaus wider. Bei Raumtemperatur wurden Werte von 328 cm⁻¹ für LGSi:Eu 20%, 235 cm⁻¹ für LGGe:Eu 20% und 243 cm⁻¹ für LGTi:Eu 20% erhalten (Anregung mit 300 und 394 nm). Da diese Aufspaltungen proportional zur Kristallfeldstärke Δ E sind,¹⁹⁵ verringert sich Δ E in der Reihe Δ E (LGSi:Eu) > Δ E (LGTi:Eu) > Δ E (LGGe:Eu). Ebenso verringert sich auch der durchschnittliche La-O-Abstand. Von Georgescu et al. wurde bereits für LGSi dotiert mit 5% Eu³⁺ die ⁷F₁-Kristallfeldaufspaltung von 350 cm⁻¹ veröffentlicht.¹⁹⁶ Dieser Wert stimmt gut mit der hier gemessenen Aufspaltung für LGSi:Eu 20% überein. Die Abweichung von 20 cm⁻¹ zum Literaturwert könnte in der veränderten Dotandenkonzentration begründet liegen.

Die hypersensitiven, elektrischen Übergänge ⁵D₀ → ⁷F₂ mit jeweils fünf Stark-Niveaus sind zwischen 605 und 633 nm in den Abbildung 31a) und c) zu sehen. Dieser ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergang besitzt eine sehr ausgeprägte (hypersensitiven) Abhängigkeit von der chemischen Umgebung. Die Aufspaltung der ⁵D₀ → ⁷F₂-Emissionen verdeutlicht erneut die C₂-Symmetrie. In den Emissionsspektren, erzeugt durch Anregung im CT- und in 4f-4f-Übergängen, liefert der ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergang mit den Maxima bei 618 nm (LGSi:Eu und LGGe:Eu) bzw. 612 nm (LGTi:Eu) die dominantesten Emissionspeaks, wodurch die rote Emission der drei Langasite resultiert. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Emissionsspektren zu erhalten, wurde das Verhältnis $R_2 = \int(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / \int(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ der Intensitäten berechnet. Dieser R₂-Wert gibt zum einen die Abweichung der herrschenden Inversionssymmetrie und zum anderen den Grad der Kovalenz der Eu³⁺-Bindungen wieder. Der Vergleich der Emissionsspektren von LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% führt zu

$R_2 = 4,1$ für alle drei Langasite. Auch wenn dieser Wert eine gute Übereinstimmung mit dem publizierten Wert von LGSi:Eu 5% mit $R_2 = 4,2$ zeigt,¹⁹⁶ scheint die Substitution der Zentralatome einen geringen Einfluss auf die Eu-O-Kovalenz oder Symmetrie zu besitzen, so dass die Methode nicht zu aussagekräftigen Werten führt. In Abbildung 31 a und c sind zwischen 646 und 661 nm die Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ zu sehen. Diese Emissionen weisen eine vergleichsweise geringe Intensität auf, da sie nach der *Judd-Ofelt*-Theorie verbotene Übergänge darstellen.¹⁹⁷ Aufgrund der C_2 -Symmetrie wurden sieben *Stark*-Niveaus für den Übergang erwartet, wovon drei aufgelöst wurden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde wegen der geringen Intensität auf eine detaillierte Auswertung dieser Übergänge verzichtet. Von 681 bis 708 nm sind intensive Emissionen zu verzeichnen (Abbildung 31, a und c). Diese $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergänge weisen in der C_2 -Symmetrie eine *Stark*-Aufspaltung in neun Niveaus auf, wovon vier aufgelöst wurden. Die Intensität dieses elektrischen Dipolübergangs konnte erst nach einer Korrektur der Emissionsspektren erhalten werden, da der verwendete Photomultiplier in diesem Bereich eine geringe Sensitivität hat. In Eu^{3+} -dotierten Verbindungen, die D_{4h} -Symmetrie besitzen, wurde der $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergang als die intensivste Emission des gesamten Emissionsspektrums bestimmt, weil der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang aufgrund der herrschenden Symmetrie verboten ist.¹⁹⁸ Auch bei Granaten und Orthophosphaten resultieren bis zu 45% der gesamten Eu^{3+} -Emission aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergang.⁵² Durch die Wahl elektronegativerer M^{3+} -Ionen wurde eine Steigerung dieser Emission erhalten. Dies belegt, dass die Intensität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs nicht nur von der Symmetrie, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Wie bereits erwähnt, zeigen die Langasite LGSi:Eu 20%, LGGe:Eu 20% und LGTi:Eu 20% ebenfalls ausgeprägte $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Emissionen. In Tabelle 13 sind die prozentualen Anteile der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Emissionen im Verhältnis zur gesamten Emission zusammengestellt.

Tabelle 13: Prozentuale Anteile der Integrale der Emissionen der Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ und $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ zur gesamten betrachteten Eu^{3+} -Emission.

Langasite (300 & 394 nm)	$\int(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / \int(^5D_0 \rightarrow ^7F_i)$	$\int(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / \int(^5D_0 \rightarrow ^7F_i)$
LGSi:Eu 20%	52%	26%
LGGe:Eu 20%	55%	25%
LGTi:Eu 20%	47%	36%

Dabei weist LGTi, im Vergleich zu LGSi und LGGe, die ausgeprägteste Emission zwischen 681 und 708 nm auf. Im Gegensatz verringert sich das Integral der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Emission

(zwischen 605 und 633 nm) von LGTi. LGSi und LGGe zeigen ähnliche Emissionsverhältnisse. Da in allen drei Verbindungen die Elektronegativitäten der trivalenten Kationen (La^{3+} , Eu^{3+} und Ga^{3+}) und Anteile dieser gleich waren, lässt sich aus den Daten schließen, dass die Variation tetravalenter Kationen ebenfalls Einfluss auf die Intensitätsstärke der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Emission besitzen. Allerdings zeigt die Verbindung mit dem elektronegativsten Element Germanium ($\text{EN}(\text{Ge}) = 2,02$)¹⁹³ die geringste Intensität, wohingegen LGTi ($\text{EN}(\text{Ti}) = 1,32$)¹⁹³ die ausgeprägteste Emission aufweist. Der Ursprung dieser Intensitätsveränderungen, beeinflusst durch sich in der Symmetrie unterscheidende Umgebungen des Eu^{3+} -Ions konnte nicht eindeutig geklärt werden. Zwar wurde eine geringe Zunahme der Kovalenz für die Eu-O-Bindung erwartet, jedoch konnte keine Veränderung des R_2 -Werts beobachtet werden. Allgemein ist anzumerken, dass die intensiven $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ - Eu^{3+} -Emissionen in der Literatur noch nicht ausführlich untersucht wurden.¹⁹⁹

Neben der Messung von Emissionsspektren bei Raumtemperatur wurden Messungen von 77 bis 500 K durchgeführt. Hohe Messtemperaturen sind wichtig, weil eine temperaturstabile Lumineszenz für die dotierten Langasite vorliegen muss, da in einer LED hohe elektrische Stromstärken ($> 350 \text{ mA}$) und Betriebstemperaturen von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden können. In Abbildung 32 wurden die temperaturabhängigen Emissionsspektren von LGSi:20% Eu^{3+} , LGGe:20% Eu^{3+} und LGTi:20% Eu^{3+} , angeregt bei 300 und 394 nm, zusammengestellt. Unabhängig von der Anregungswellenlänge und Langasitspezies wurden strahlende Übergänge $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ mit $0 \leq J \leq 4$ identifiziert. Dabei zeigten die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergänge der drei Langasite auch bei 77 K lediglich einen Emissionspeak ohne Aufspaltung. Dies erschien eine interessante Beobachtung, da sowohl LGSi, als auch LGGe und LGTi eine ungeordnete Kristallstruktur aufweisen. Bei sehr kleinen Symmetriedifferenzen und einer hohen Anzahl möglicher Koordinationen, wie z.B. in Eu^{3+} -dotierten Gläsern, weisen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergänge einen asymmetrischen Emissionspeak auf.²⁰⁰ Zur Überprüfung der Peaksymmetrien wurden die erhaltenen Daten der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Emissionen (77, 300 und 500 K) mit einer Gauß-Funktion angepasst (Spektren Anhang 7.1). Dabei zeigten die gemessenen Spektren und die angepassten Kurvendiagramme eine gute Übereinstimmung. Lediglich bei Emissionsmessungen, die bei hohen Temperaturen durchgeführt wurden, zeigten sich erhöhte Abweichungen von der Gauß-Anpassung, aufgrund des sich verschlechternden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses dieser Messungen. LGSi, LGGe und LGTi haben also symmetrische $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Emissionspeaks. Auch frühere Emissionsmessungen bei 10 K an LGSi: Eu^{3+} 5% von Constantinescu et al. bewiesen keine eindeutige Asymmetrie des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Emissionspeaks.^{201, 202}

Alle sechs Emissionsspektroskopiereihen weisen eine Abhängigkeit von der Temperatur auf, wobei die Erhöhung dieser zu einer Verringerung der Emissionsintensität führt. In Abbildung 33 sind die integrierten Intensitäten gegen die Temperatur aufgetragen, wobei das erhaltene Integral bei 77 K als 100%-Emissionsintensität gesetzt wurde. Diese Darstellungsweise veranschaulicht das Ausmaß des Quenchings von LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu bei den Anregungswellen 300 und 394 nm. Angeregt mit 300 nm zeigen die Langasite LGSi:Eu³⁺ 20% und LGGe:Eu³⁺ 20% ein nahezu lineares Quenchingverhalten. Bei einer Temperatur von T_Q (LGSi:Eu) = 438 K und T_Q (LGGe:Eu) = 325 K wurden die Ausgangsintensitäten um die Hälfte reduziert. LGTi:Eu³⁺ 20% weist einen anderen Quenchingverlauf auf. Von 77 bis 275 K wurde nur eine geringe Variation der Emissionsintensität verzeichnet. Erst ab einer Temperatur von 275 K tritt eine Lumineszenzlöschung auf, wodurch T_Q (LGTi:Eu) = 500 K resultiert.

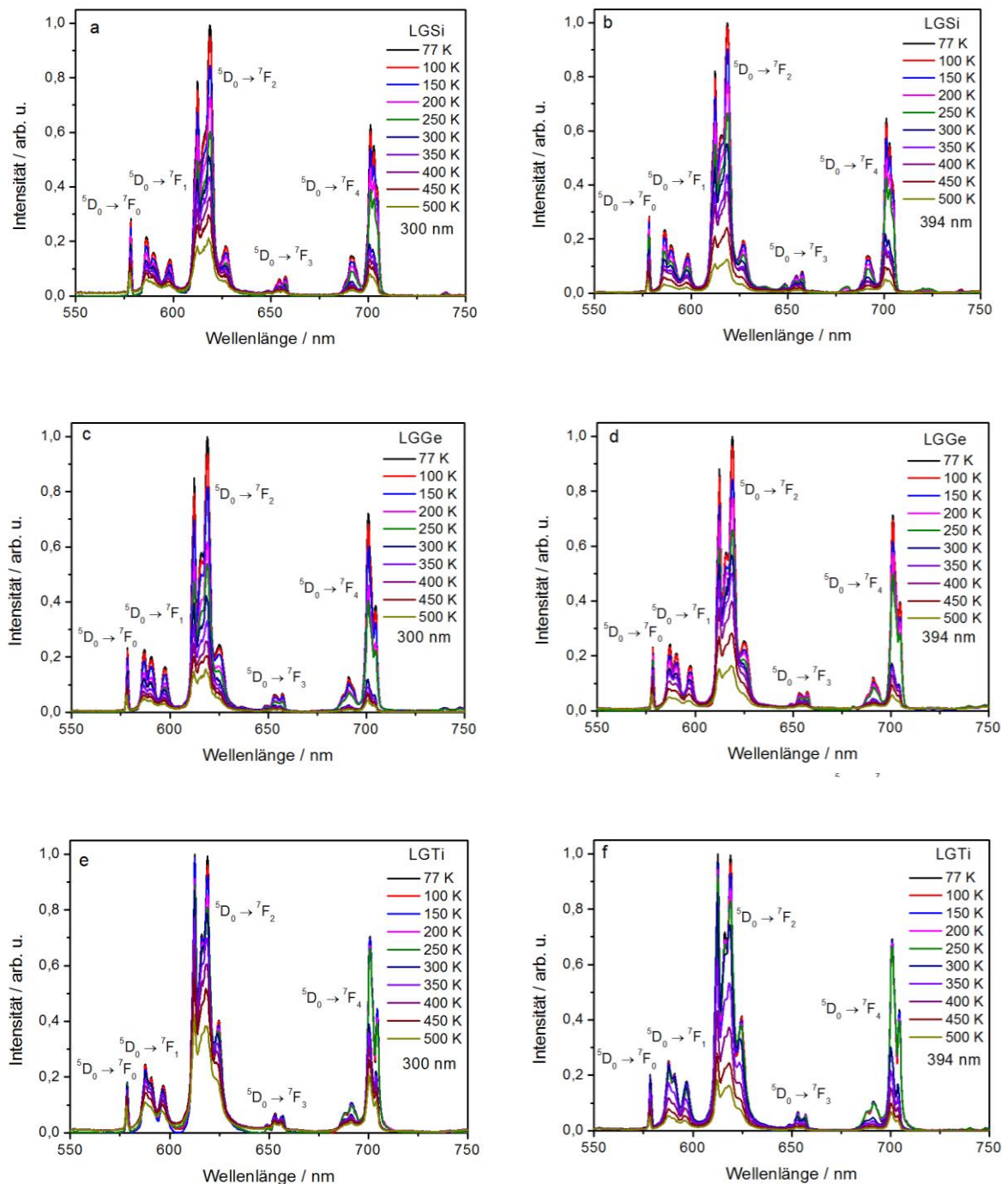


Abbildung 32: Emissionsspektren gemessen von 77 bis 500 K wobei a) LGSi:20% Eu, angeregt im CT-Übergang; b) LGSi:20% Eu, angeregt im 4f-Übergang; c) LGGe:20% Eu, angeregt im CT-Übergang; d) LGGe:20% Eu, angeregt im 4f-Übergang; e) LGTi:20% Eu, angeregt im CT-Übergang und f) LGTi:20% Eu, angeregt im 4f-Übergang.

Bei Anregung in den 4f-4f-Übergängen (394 nm) besaßen alle drei Langasite ein sehr ähnliches Quenchingverhalten, wobei 50% der Ausgangsintensitäten bei T_Q (LGSi:Eu) = 422 K, T_Q (LGGe:Eu) = 441 K und T_Q (LGTi:Eu) = 467 K erhalten wurden. Die Messung von LGTi:Eu, angeregt bei 300 nm, weisen zunächst ein Intensitätsplateau auf,

bevor das charakteristische Quenching einsetzt. Bei tiefen Temperaturen zeigten LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu (394 nm Anregung) eine Abflachung des Quenchingverlaufs, weshalb davon auszugehen ist, dass zum Erreichen eines vollständigen Profils Temperaturen unter 77 K und über 500 K benötigt werden. Für die Applikation als LED-Phosphor wäre somit LGTi:Eu mit dem stabilsten Temperaturverhalten am geeignetsten.

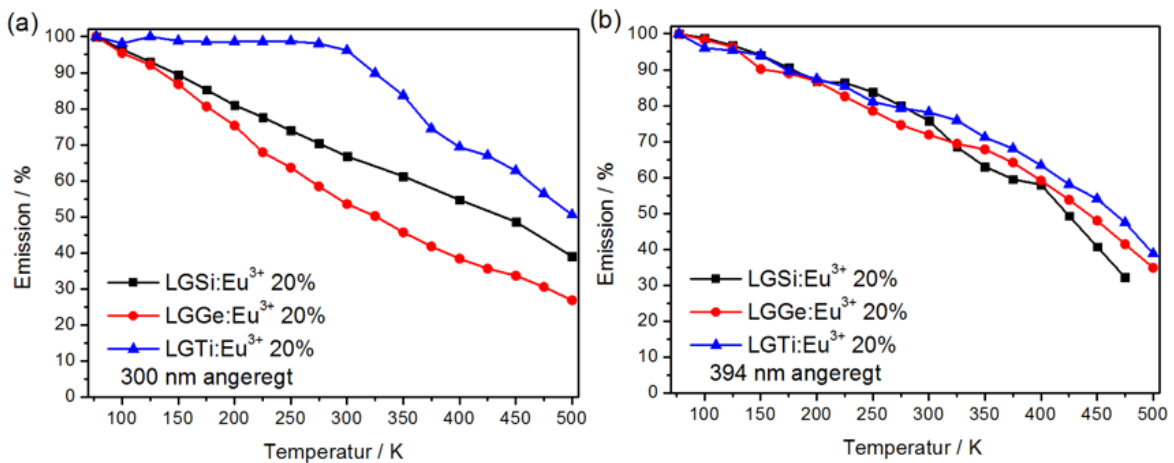


Abbildung 33: Darstellung der Emissionsintensität von LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% gegen die Temperatur angeregt bei a) 300 nm und b) 394 nm.

Zum Verständnis der vorliegenden thermischen Quenchingmechanismen wurden semi-quantitative Konfigurationskoordinationsdiagramme angefertigt (Abbildung 34). Die Daten zur Konstruktion der Diagramme wurden aus temperaturabhängigen Anregungsmessungen erhalten, die im darauffolgenden Kapitel diskutiert werden. Bei tiefen Temperaturen führt die Absorption von Strahlung der Wellenlänge von 300 nm zur Anregung der Elektronen in den Charge-Transfer-Zustand (hellblaue, durchgezogene Kurve). Von dort findet eine schnelle interne Konversion zu den niedriger liegenden 4f-Energieniveaus, z.B. ⁵D₁ statt. Dies ist aufgrund eines Schnittpunkts des Charge-Transfers mit den 4f-Niveaus (Crossover) möglich. Aufgrund von Multi-Phononen-Relaxation gelangen die angeregten Elektronen in das ⁵D₀-Level. Durch freiwerdende, diskrete Emissionen erreichen die Elektronen darauf die ⁷F_J-Energieniveaus. Bei höheren Temperaturen konkurriert ein nichtstrahlender Depopulationsweg. Die Erhöhung der Temperatur verursacht eine Verschiebung der CT-Banden (dunkelblaue, gestrichelte Kurve) zu niedrigeren Energien. Nahe dem Minimum dieses Charge-Transfer-Energieniveaus befinden sich Schnittpunkte mit den ⁷F_J-Zuständen. Daher finden nach der Anregung in die O²⁻ → Eu³⁺-Zustände schnelle, strahlungsfreie Übergänge z.B. zu dem ⁷F₆-Niveau statt. Durch ebenfalls strahlungslose Multi-Phononen-Relaxationen erreichen die Elektronen den ⁷F₀-Grundzustand. Die Wahrscheinlichkeit des Quenching-

mechanismus steigt mit zunehmender Temperatur. Diese Beschreibung wird durch die beobachteten Quenchingtemperaturen bestätigt. So nehmen die Quenchingtemperaturen in der Reihenfolge $T_Q(\text{LGTi}) > T_Q(\text{LGSi}) > T_Q(\text{LGGe})$ ab und in derselben Reihenfolge sank die Energie des CT-Übergangs. Dies bedeutet, dass ein Charge-Transfer-Übergang von Eu^{3+} nicht beliebig zu längeren Wellenlängen verschoben werden kann, da sich gleichzeitig die Quenchingwahrscheinlichkeit erhöht.²⁰³ Ähnliche Beobachtungen wurden schon von *Struck*^{204, 205} et al. und *Fonger*²⁰⁶ et al. für Eu^{3+} -dotierte Oxidsulfide ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) beschrieben.

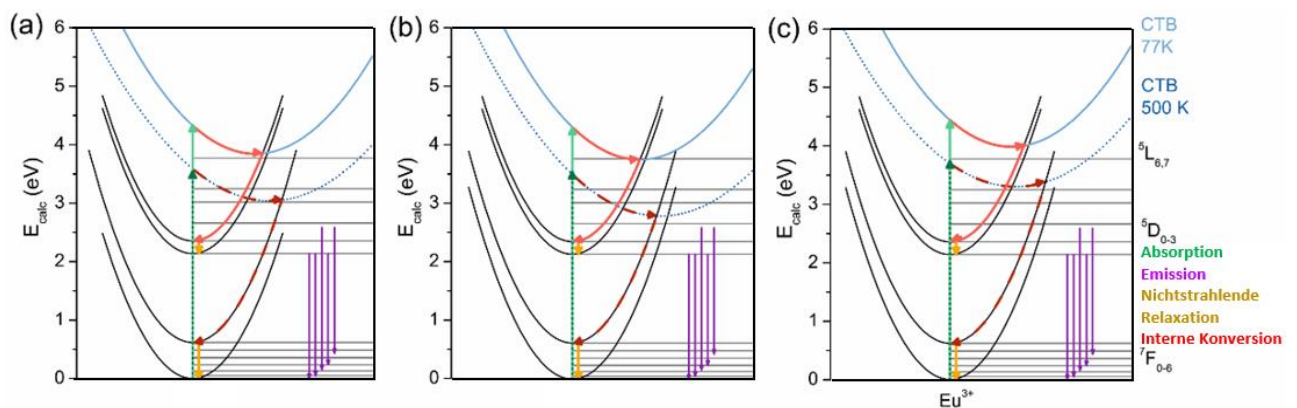


Abbildung 34: Konfigurationskoordinationsdiagramme von a) LGSi:Eu, b) LGGe:Eu und c) LGTi:Eu.

3.2.2.3 Anregungsspektren

Neben der diffusen Reflexion wurden Anregungsspektren für die ungeordneten Längsseite aufgenommen. Im Gegensatz zur Reflexionsmessung werden bei der Anregungsmessung ausschließlich absorbierende Übergänge aufgezeichnet, die nach erfolgter Anregung bei einer bestimmten Wellenlänge zur Emission führen. In Abbildung 35 sind die Anregungsspektren, aufgenommen bei Raumtemperatur, von LGSi:Eu 20%, LGGe:Eu 20% und LGTi:Eu 20% dargestellt. Die Messungen erfolgten unter Verwendung von Strahlung mit den Wellenlängen 618 nm (LGSi, LGGe) bzw. 612 nm (LGTi), da dort die intensitätsstärkste Emission des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergangs auftritt. Die Spektren wurden mittels des $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ -Übergangs (394 nm) normiert. Analog zu den bereits diskutierten Reflexionsspektren konnten die Anregungsspektren in eine breitbandige CT-Absorption (250 - 350 nm) und peakförmige 4f-4f-Absorptionen (360 - 600 nm) unterteilt werden. Bei dieser Art von Charge-Transfer-Absorption handelt es sich um sogenannte Ligand-zu-Metall-Übergänge (LMCT), da ein Elektron von den umgebenden O^{2-} -Anionen zum Eu^{3+} -Metallion transferiert wird. Dabei findet eine formale Reduktion des Eu^{3+} zu Eu^{2+} statt.

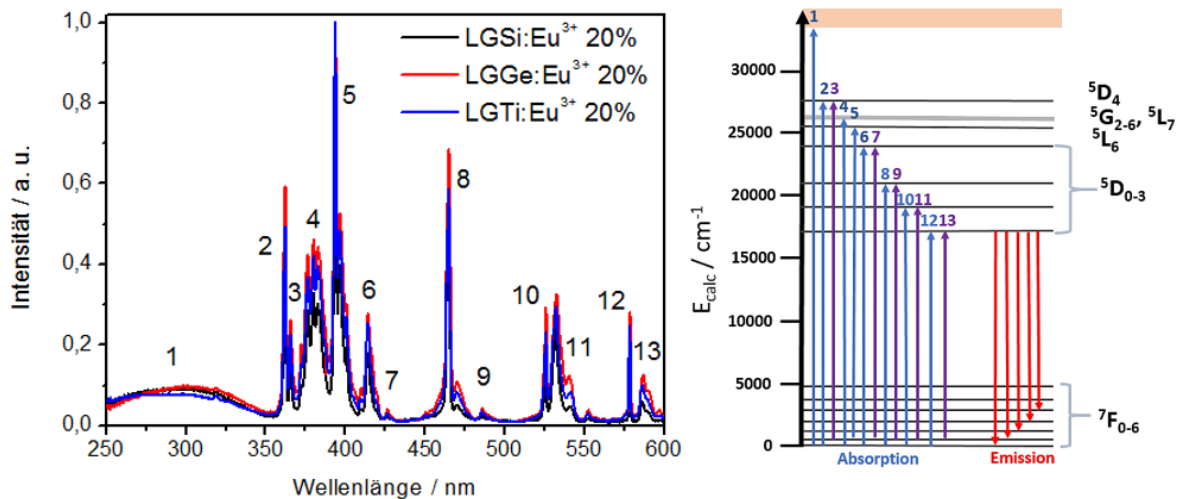


Abbildung 35: Anregungsspektren von LGSi:Eu 20%, LGGe:Eu 20% und LGTi:Eu 20% mit den dazugehörigen Übergängen gemessen bei RT, wobei die blauen Pfeile die Anregung von 7F_0 und die violetten Pfeile die Anregung von 7F_1 darstellen.

Aufgrund der hohen Dichte an 4f-4f-Übergängen wird in Abbildung 35 ein Diagramm mit den zugeordneten Übergängen^{31, 191} gezeigt. Die entsprechenden Wellenlängenbereiche sind in Tabelle 14 aufgeführt. Da sich das 7F_1 -Energieniveau von Eu^{3+} in den drei Verbindungen nur 300 cm^{-1} über dem 7F_0 -Grundzustand befindet, wurden bei Raumtemperatur Absorptionen sowohl von 7F_0 (blaue Pfeile, Abbildung 35) als auch 7F_1 (violette Pfeile, Abbildung 35) detektiert. Von dort findet eine Absorption u. a. nach 5D_4 , 5L_6 und 5D_2 statt. Der Bereich von 370 bis 390 nm (ca. $26000 - 27000 \text{ cm}^{-1}$) weist zahlreiche Energieniveaus auf, weshalb keine detaillierte Zuordnung vorgenommen werden konnte, sondern die in diesem Bereich befindlichen diskreten Energieniveaus zusammengefasst wurden.^{180, 191}

Tabelle 14: Absorptionsübergänge bei RT mit zugehörigem Wellenlängenbereich.

Nr.	Übergang	λ / nm
1	CT $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$	250-350
2	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	360-364
3	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$	364-368
4	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2-6}, {}^5L_7$	370-390
5	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	390-405
6	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	408-424
7	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	424-430
8	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	458-468
9	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	468-481
10	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	523-527
11	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	527-560
12	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	574-582
13	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	582-600

LGSi:Eu 20%, LGGe:Eu 20% und LGTi:Eu 20% weisen sehr ähnliche Absorptionsspektren auf. Die Aufspaltung der 4f-4f-Peaks gleicht sich, lediglich die Positionen der CT-Banden und die Intensitäten der einzelnen Übergänge zeigen geringe Unterschiede. LGGe:Eu weist das größte Absorptionsintegral von 250 bis 600 nm auf, gefolgt von LGTi:Eu mit 85% und LGSi:Eu mit 70% der LGGe:Eu-Absorption. Auf die genaue Position und temperaturabhängige Entwicklung der CT-Übergänge wird im Folgenden eingegangen. Durch das Abkühlen der drei Proben auf 77 K zeigt sich eine Veränderung der Absorptionsspektren (Abbildung 36, a)). Aufgrund der Temperaturniedrigung verringern sich die Wirtsgittervibrationen, wodurch die 4f-4f-Übergänge feinere Absorptionslinien erhalten wurden. Auch wurden Übergänge von den 7F_1 -Energieniveaus, wie z.B. Übergang 9, 11 und 13 (Tabelle 14) fast vollständig eliminiert, da bei dieser Temperatur die Population dieses Niveaus stark eingeschränkt wurde. Außerdem wurden durch die tiefen Temperaturen in allen drei Systemen im Bereich von 290 bis 325 nm weitere 4f-4f-Übergänge sichtbar (Abbildung 36, b)).

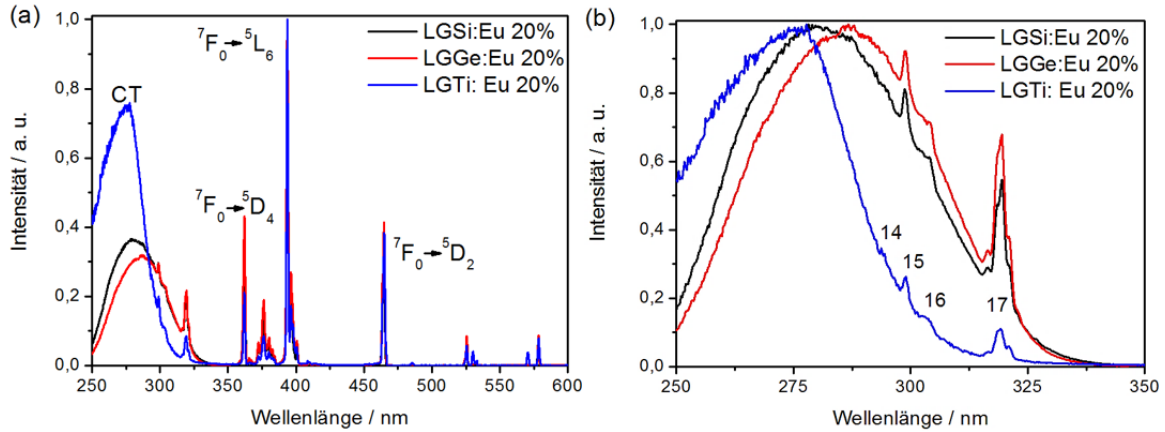


Abbildung 36: a) Anregungsspektren von LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% gemessen bei 77 K mit Normierung in ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. b) Ausschnitt der Anregungsspektren mit Normierung im Maximum der CT-Banden.

Eine eindeutige Zuordnung dieser konnte infolge der energetisch eng beieinanderliegenden Niveaus und der geringen Intensität dieser Absorptionen nicht erfolgen. In Tabelle 15 wurden diese Absorptionspeaks den möglichen Übergängen zugeordnet.¹⁹¹

Tabelle 15: Auflistung der zusätzlichen Absorptionsübergänge bei 77 K mit zugehörigem Wellenlängenbereich.

Nr.	Übergang	λ / nm
14	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_5, {}^5I_4$	293-295
15	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_{1,4}$	297-300
16	${}^7F_0 \rightarrow {}^3P_0, {}^5F_{2,3}$	302-305
17	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_{3-7}$	315-323

Da die energetisch-hochliegenden f-f-Absorptionen bereits ab Raumtemperatur in den Absorptionsspektren von LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe: Eu³⁺ 20% und LGTi: Eu³⁺ 20% kaum detektierbar sind, findet keine weitere Berücksichtigung dieser Übergänge in der vorliegenden Arbeit statt.

Ein Vergleich der Charge-Transfer-Übergänge gemessen bei RT (Abbildung 35) und 77 K (Abbildung 36) zeigt eine Abnahme der maximalen Intensität dieser Übergänge im Verhältnis zu den 4f-4f-Absorptionen mit steigender Temperatur. Bei RT besitzen die CT-Banden ca. 10% der maximalen Intensität der 4f-4f-Absorptionen (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), nach der Abkühlung der Proben verringert sich der Unterschied. LGSi:Eu weist dabei 30%, LGGe:Eu 35% und LGTi 75% der ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Intensitätsmaxima auf. Eine weitere Erhöhung der

Probentemperatur auf 500 K während der Anregungsmessung (Abbildung 37, a-c) führt zu einer Verringerung auf 5% der ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Absorption. Da sich bei den untersuchten Langasiten die Charge-Transfer-Übergänge in energetischen Nähe mit den f-f-Übergängen befinden, kommt es zu einer Mischung der Wellenfunktionen dieser Übergänge.^{207, 208} Je nach Ausprägung dieser Mischung führt dies zu einem Anstieg der 4f-Absorptionsintensität bei gleichzeitigem Abfall der CT-Intensität. Es ist davon auszugehen, dass in diesem Fall ebenfalls die Emissionsintensität steigt, da durch Hinzumischen der erlaubten CT-Wellenfunktionen die nach *Laporte* verbotenen 4f-4f-Übergänge „erlaubter“ werden. Eine weitere Ursache für den Intensitätsabfall der Charge-Transfer-Übergänge liegt vermutlich in der temperaturabhängigen Position der Potentialkurven und dem daraus resultierenden Quenchingverhalten begründet. Durch resonante Schnittpunkte der Energiepotentialkurven der CTs mit den 4f-Niveaus kann die Energie des angeregten Zustands strahlungsfrei an die Umgebung abgegeben werden.

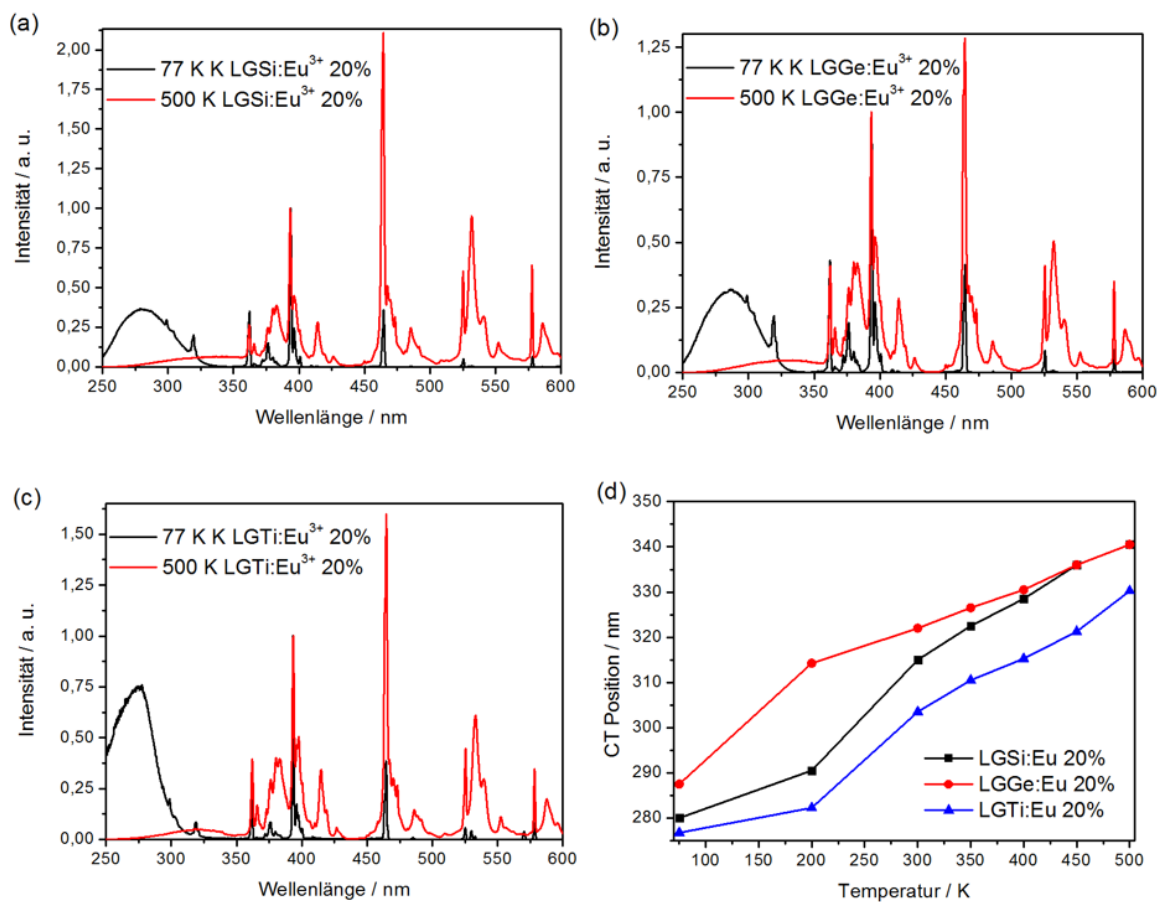


Abbildung 37: Anregungsspektren gemessen bei 77 und 500 K von (a) LGSi:Eu³⁺ 20%, (b) LGGe:Eu³⁺ 20% und (c) LGTi:Eu³⁺ 20%, normiert in ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. (d) Temperaturabhängige Maxima der Charge-Transfer-Absorptionen.

Neben den Unterschieden in der relativen Intensität der CT-Übergänge weisen LGSi, LGGe und LGTi abweichende Positionen der CT-Banden auf (Abbildung 36, b)). Bei einer Temperatur von 77 K besitzt LGTi:Eu den energetisch am höchsten gelegenen CT (277 nm), gefolgt von LGSi:Eu (280 nm) und LGGe:Eu (288 nm). Bereits in der Literatur diskutiert und bekannt ist der Zusammenhang von steigender CT-Energie mit abnehmendem mittleren Abstand zwischen den Eu^{3+} -Atomen und den umgebenden Anionen.^{133, 209, 210} Für die in dieser Arbeit diskutierten Langasite LGSi, LGGe und LGTi wurden von Takeda et al.¹⁵⁰ die mittleren Bindungslängen der La-O-Bindung bestimmt (Tabelle 12). Mit Hilfe dieser Bindungslängen ergäbe sich die theoretische Reihenfolge der Charge-Transfer-Energien von $E(\text{Ge}) > E(\text{Si}) > E(\text{Ti})$ für unsubstituierte Langasite. Damit besteht eine Abweichung zu den tatsächlich gemessenen Werten für die Eu-substituierten Langasite. Die Dotierungen mit Eu^{3+} führt zu einer Verkleinerung der Verkleinerung der Elementarzellen (Abbildung 27) und damit vermutlich auch zu einer Verringerung der durchschnittlichen La-O-Bindungslängen. Außerdem unterscheiden sich möglicherweise auch die Besetzungen der kristallographischen Lagen. Bei LGSi und LGGe ist Position D (Koordinationszahl 4) durch 50% Ga und 50% Si bzw. Ge besetzt (Tabelle 9), bei LGTi besetzt Ga zu 100% die D-Lage. Die statistisch besetzten Lagen sind bei LGTi B (0,2% Ga, 0,8% Ti; Koordinationszahl 6) und C (0,93% Ga, 0,07% Ti; Koordinationszahl 6). Aufgrund dieser unterschiedlichen Koordinationszahlen der Besetzungen variieren ebenfalls die Ionenradien der Ti-Atome. Da La-Ionen über Sauerstoffatome mit den M^{4+} -Kationen Si/Ge/Ti verbunden sind (Abbildung 23), üben diese Veränderungen (Radien, Elektronegativitäten und Kristallunordnungen) einen Einfluss auf die tatsächlich vorliegenden La-O- bzw. Eu-O-Bindungsabstände aus. Aufgrund der Komplexität dieser Faktoren konnte der Zusammenhang der La-O-Abstände mit dem CT-Energietrend im Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig geklärt werden.

Neben den temperaturabhängigen Positionen der CT-Maxima wurde ein Zusammenhang der CT-Positionen mit der vorliegenden Aktivatorkonzentration beobachtet (Abbildung 38). So zeigen LGSi:Eu³⁺ und LGGe:Eu³⁺ eine Verschiebung der CT-Absorptionen von bis zu 20 nm hin zu größeren Wellenlängen mit höheren Eu-Konzentrationen. LGTi:Eu³⁺ weist eine maximale Verschiebung von 10 nm auf. Die Werte wurden durch Anregungsmessungen bei Raumtemperatur erhalten. Diese Verschiebungen der CT-Absorptionen wurden ausschließlich bis zu einer Aktivatorkonzentration von ungefähr 20% für LGSi, 25% für LGGe und 25% für LGTi beobachtet und bestätigen die zuvor diskutierten diffraktometrischen Ergebnisse der maximalen Eu^{3+} -Inkorporation. In der Literatur findet dieses Phänomen der Rotverschiebung mit steigender Eu^{3+} -Konzentration bereits Erwähnung für die Verbindung Y_2O_3 .^{211, 212} Engelsen²¹³ wendete elektrostatische und nicht-elektrostatische Modelle zur

Erklärung dieser Beobachtung an, um zu schließen, dass die wahrscheinlichste Erklärung dieser Verschiebung in der Veränderung der herrschenden Elektrostatik begründet liegt. Durch Dotierung des Kristalls ändert sich die elektrostatische Energie des Gitters, verursacht von Elektron-Loch Paaren der Aktivatoren.

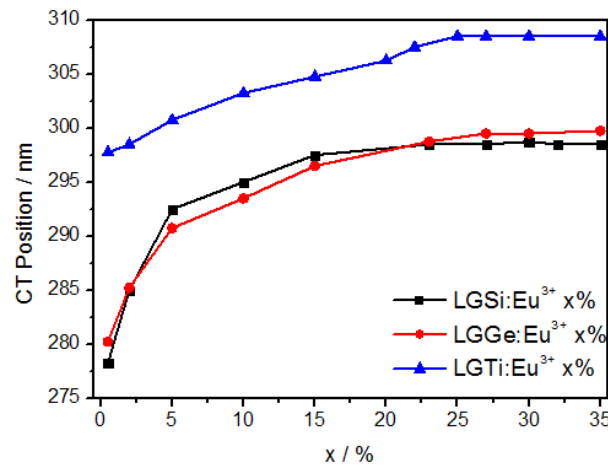


Abbildung 38: Auftragung der CT-Position in Abhängigkeit von Eu^{3+} -Konzentration in LGSi:Eu x%, LGGe:Eu x% und LGTi:Eu x%, ($0 \leq x \leq 35$).

3.2.2.4 Abklingzeiten

Temperaturabhängige Messungen der Abklingzeiten von LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% zeigen, unabhängig von den Anregungswellenlängen (300 nm und 394 nm), einen monoexponentiellen Verlauf der Abklingkurven (Abbildung 39). Zwischen 77 und 300 K werden für alle Proben Eu^{3+} -Lumineszenzlebensdauern von 1,1 ms bestimmt. Dieser Wert ist vergleichbar mit der zuvor von *Georgescu*¹⁷⁹ publizierten Lebensdauer von 1.0 ms für LGSi:Eu³⁺ 5%, gemessen bei Raumtemperatur. Die Variation der Temperatur, Metallionen und unterschiedlichen Besetzungen der Lagen übt daher keinen messbaren Einfluss auf die Lumineszenzlebensdauern aus.

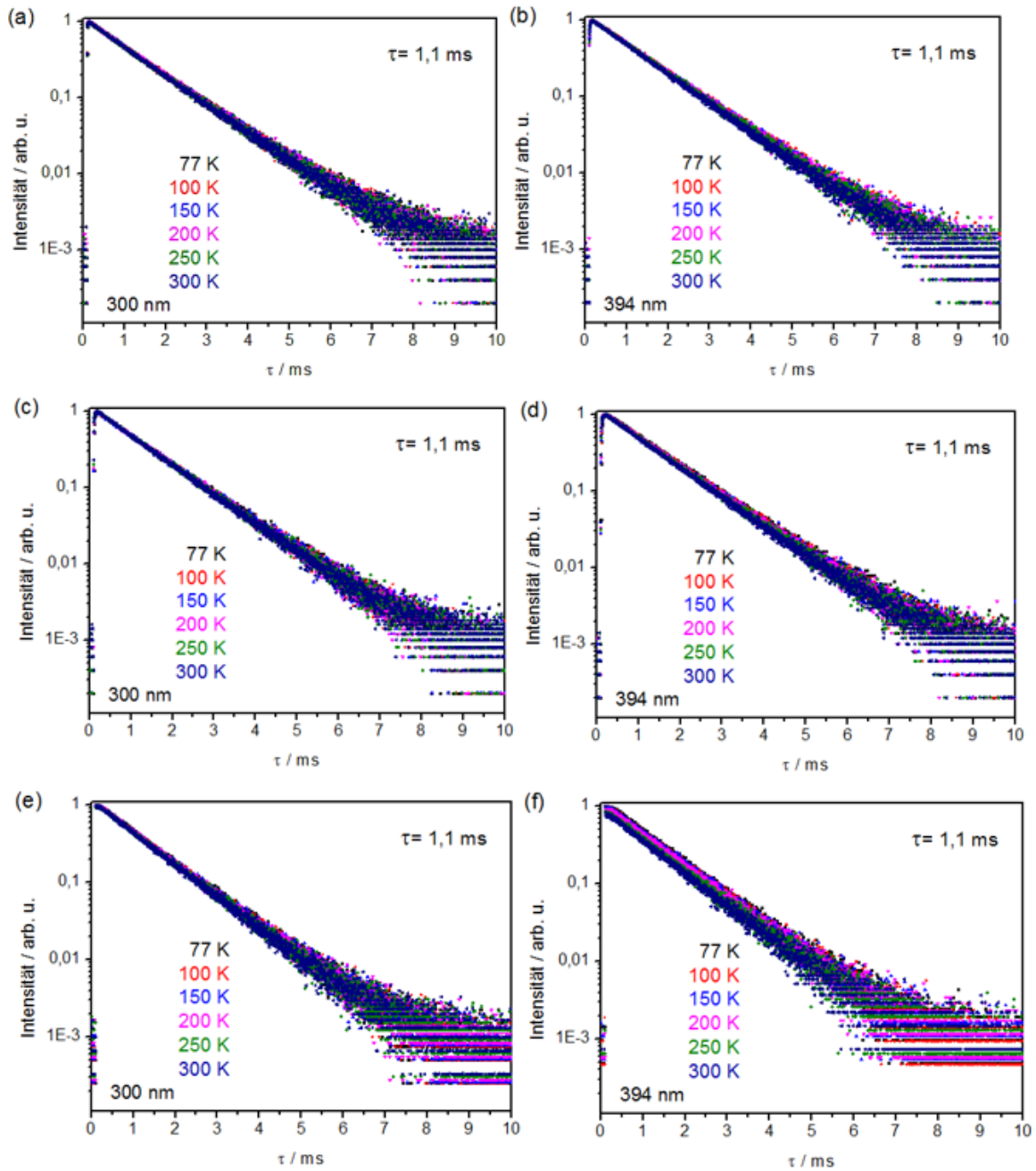


Abbildung 39: Messung der temperaturabhängigen Abklingzeiten nach Anregung im CT von (a) LGSi:Eu³⁺ 20%, (c) LGGe:Eu³⁺ 20%, (e) LGTi:Eu³⁺ 20% und 4f von (b) LGSi:Eu³⁺ 20%, (d) LGGe:Eu³⁺ 20%, (f) LGTi:Eu³⁺ 20%.

3.2.2.5 Quanteneffizienzen

Durch Anregung mit einer bei $\lambda = 385$ nm emittierenden LED (Absorption in 4f-4f-Übergängen) können maximale interne Quanteneffizienzen (iQE) von bis zu 40% (LGSi:Eu³⁺), 80% (LGGe:Eu³⁺) und 81% (LGTi:Eu³⁺) bestimmt werden (Abbildung 40, a)). Dabei ist iQE definiert als das Verhältnis von absorbierten Photonen und emittierten Photonen. Mit steigender Aktivatorkonzentration wurden in allen drei Verbindungen auch

größere iQE-Werte erhalten. Ein Konzentrationsquenching, wie es für LGGe:Eu³⁺ > 1% von Lu¹⁸² et al. beschrieben wurde, konnte demnach nicht beobachtet werden. Lediglich Europiumeinwaagen größer als 20% (LGSi) bzw. 25% (LGGe, LGTi) wiesen eine sehr geringe QE-Steigerung auf, da sich Nebenphasen bildeten. Die Bestimmung der iQE, die bei Bestrahlen mit einer bei 270 nm emittierenden LED (Charge-Transfer-Übergang) bestimmt wurden, betrugen maximal 7% für LGSi:Eu, 8% für LGGe:Eu und 13% für LGTi:Eu (Abbildung 40, b). Somit wurde ein weitaus geringerer Zusammenhang zwischen der Aktivatorkonzentration und den internen Effizienzwerten beobachtet als bei Bestrahlen mit einer 385 nm emittierenden LED. Der Mechanismus hierfür liegt vermutlich in der bereits diskutierten nicht-strahlenden Relaxation vom CT-Energieniveau zu den ⁷F_J-Niveaus (Abbildung 34) begründet. Dieser Mechanismus führt zu einem teilweisen Quenchen der Eu³⁺-Emission. In Abbildung 40 c und d sind die externen Quanteneffizienzen (eQE) nach Anregung der 4f- und CT-Übergänge zu sehen. Die eQE werden durch das Verhältnis der eintreffenden Photonen und emittierten Photonen berechnet, wodurch folgt iQE > eQE.⁵⁸ Mit steigender Aktivatorkonzentration ist auch ein Ansteigen der eQE, angeregt mit 385 nm, zu beobachten. Es werden Effizienzen von maximal 13% für LGSi:Eu, 20% für LGGe:Eu und 20% für LGTi:Eu erreicht. Da es sich bei den 4f-4f-Übergängen um schmale Absorptionspeaks handelt, können nicht alle von der LED emittierten Photonen absorbiert werden, was die geringeren eQE-Werte im Vergleich zu den erhaltenen internen Quanteneffizienzen erklärt. Mit 6% (LGSi:Eu), 7% (LGGe:Eu) und 12% (LGTi:Eu), anregt mit 270 nm, ähneln die eQE den Werten der iQE. Es ist davon auszugehen, dass der diskutierte Quenchingmechanismus mit der strahlenden Emission in Konkurrenz tritt.

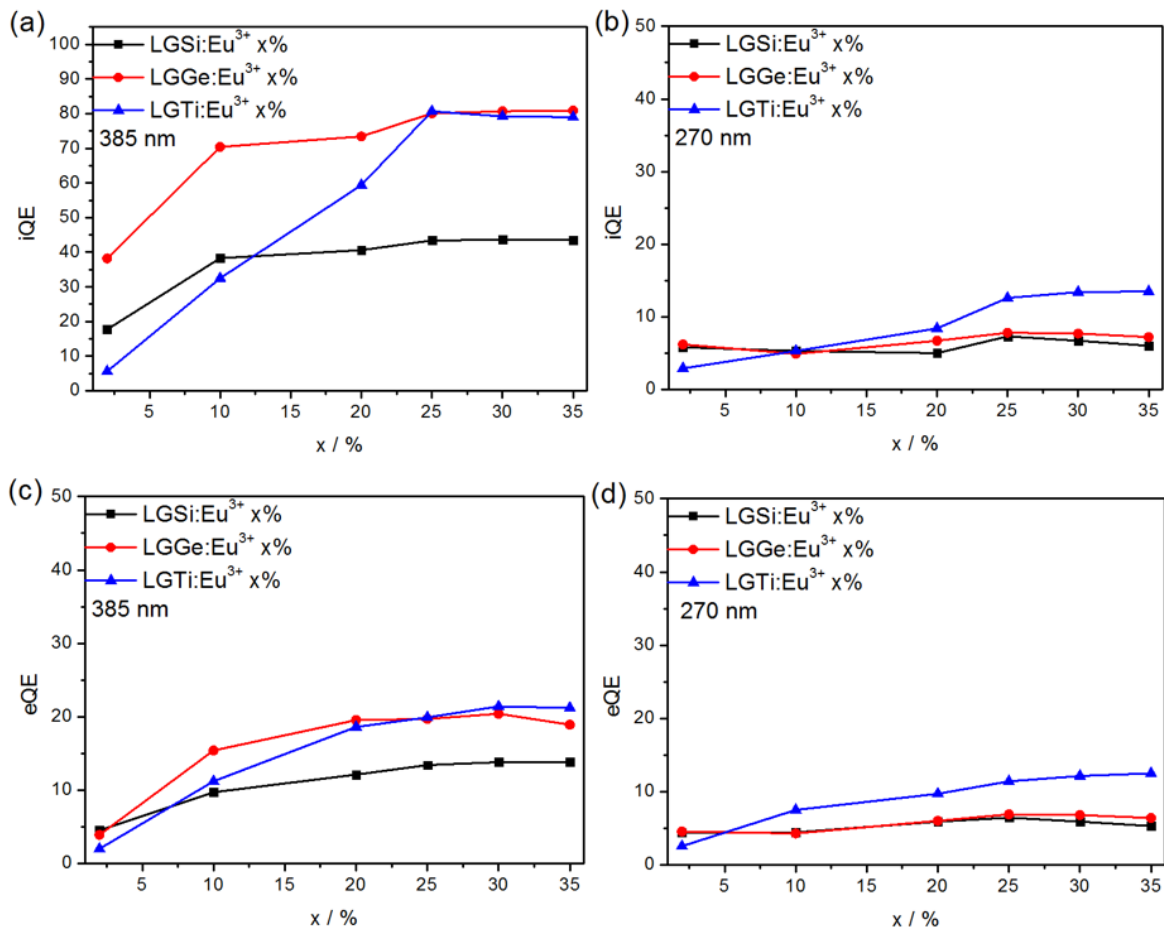


Abbildung 40: Messungen der internen und externen Quantenausbeuten von LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu angeregt durch 270 nm (b, d) und 385 nm (a, c).

3.2.2.6 Untersuchung der angefertigten LEDs mit Bestimmung des Farbpunkts

Zur Überprüfung der Anwendung als mögliche LED-Phosphore wurden LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu jeweils in ein Silikon eingebettet und auf eine bei 394 nm emittierende LED gegeben. Zuvor wurde von jeder LED das Emissionsspektrum gemessen (Blaumessung), um auf die Nettointensität der Lumineszenz schließen zu können. Anhand der Abbildung 41 ist die Nettointensität der Emission einer Phosphor-konvertierten LED im Vergleich zu derselben leeren LED zu beobachten.

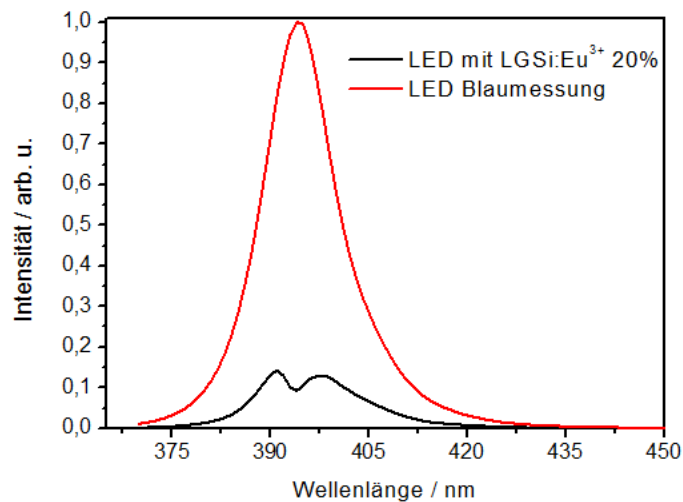


Abbildung 41: Emissionsspektrum der Blaumessung einer bei 394 nm emittierenden LED (rot) und derselben LED, nachdem LGSi:Eu aufgetragen wurde (schwarz).

Durch das Aufbringen des Leuchtstoff-Silikon-Gemischs, das unterschiedliche Brechungsindices aufweist ($n_{\text{Langasit}} \approx 1,9$ ²¹⁴, $n_{\text{Silikon}} \approx 1,5$), erfuhr der emittierte Lichtstrahl zahlreiche Brechungen, die zu einer Intensitätsabnahme führten. Ein weiterer entscheidender Faktor für die Verringerung der Chip-Emission war die Absorption der Emission durch den im Slurry vorhandenen Leuchtstoff.

In Abbildung 42 sind Fotografien einer bei 394 nm emittierenden LED im leeren und im befüllten Zustand, beleuchtet mit einer bei 405 nm emittierenden Taschenlampe zu sehen.



Abbildung 42: Fotografien einer leeren bei 395 nm emittierenden LED (links), einer mit Slurry befüllten (Mitte) und eine mit 405 nm bestrahlten, befüllten LED (rechts).

Die gemessenen Emissionsspektren der mit den Phosphoren versetzten LEDs zeigen von 370 bis 440 nm die Emissionen der (In,Ga)N-Chips und von 575 bis 720 nm die Emissionen der drei ungeordneten Langasite (Abbildung 43). Bei 394 nm besitzen diese LED-Emissionsspektren 8 nm breite „Aufspaltungen“. Folglich findet in diesem Bereich eine 4f-4f-Absorption der Eu^{3+} -dotierten Langasite statt. Wie bereits für die Anregungsspektren diskutiert (Kapitel 3.2.2.3), erfolgt diese Absorption hauptsächlich aufgrund des ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ -Übergangs. Die Emissionen der Phosphore im roten Bereich des Spektrums beweisen eine Konversion der LED-Emission. Dabei entsprechen die Emissionsprofile denen der zuvor

durch Fluoreszenzmessungen bestimmten (Kapitel 3.2.2.2). Ein Vergleich der Emissionsintegrale der drei Spezies zeigte, dass LGSi:Eu 44% und LGGe:Eu 65% des Integrals der LGTi:Eu-Emission besaßen. In der Abbildung 43 ist zu sehen, dass LGTi:Eu³⁺ 20% eine ausgeprägtere Absorption der blauen LED-Emission aufwies, was diese Beobachtung stützte. Auch besaß LGTi:Eu im Bereich um 394 nm die besten Quanteneffizienzen (Abbildung 40).

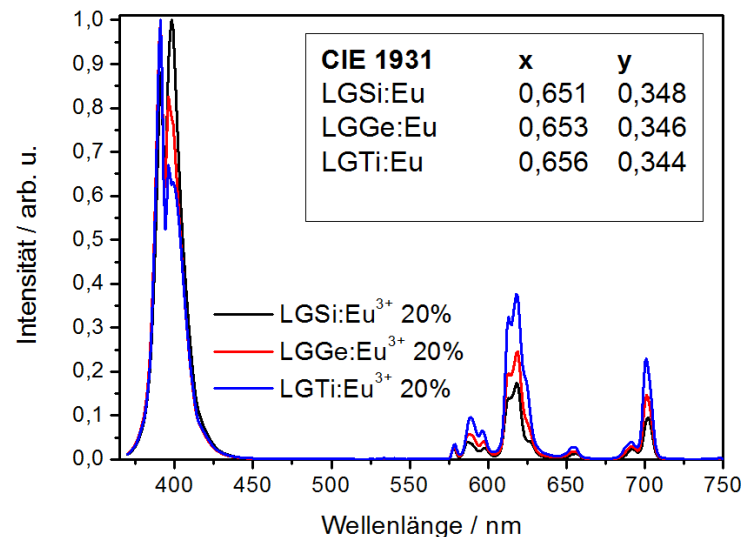


Abbildung 43: Emissionsspektren von LGSi:Eu 20%, LGGe:Eu 20% und LGTi:Eu 20% in einer bei 395 nm emittierenden LED mit den dazugehörigen Farbpunkten.

In Abbildung 44 sind die erhaltenen Farbpunkte von LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% im CIE-Farbraum (Details s. 2.1.4.1) markiert. Sie befinden sich im roten Bereich des Diagramms. Ein Vergleich mit dem kommerziell erhältlichen Phosphor Y₂O₂S:Eu³⁺ und dessen Farbwertkoordinaten (x=0,650; y=0,346)²¹⁵ verdeutlicht die ausgeprägte Ähnlichkeit dieser Farbwerte. Somit besitzen alle drei untersuchten Verbindungen eine hohe Farbreinheit, wodurch sie z.B. als Leuchtstoffe für die Hintergrundbeleuchtung von Displays angewendet werden könnten.⁵⁸

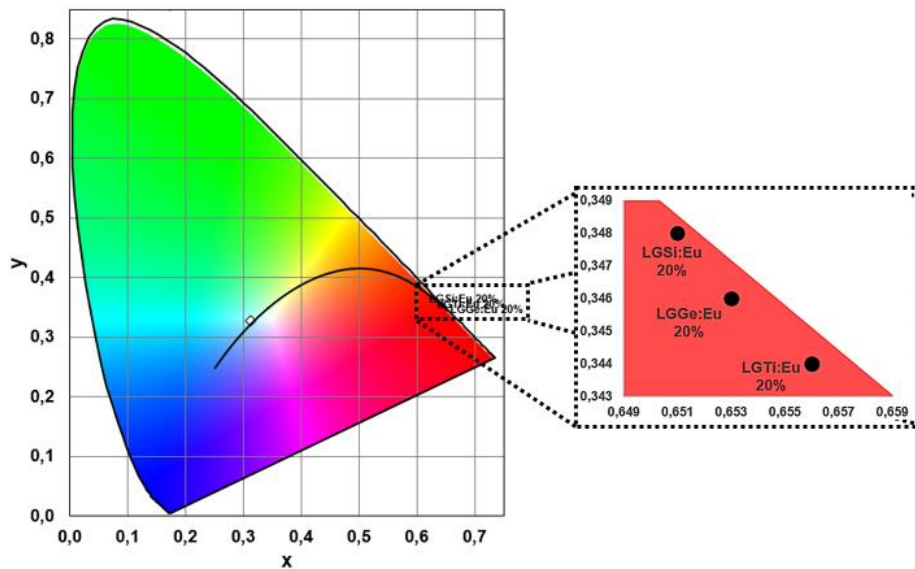


Abbildung 44: CIE 1931-Diagramm mit den markierten Farbpunkten der Eu^{3+} -aktivierten Langasite LGSi, LGGe und LGTi.

Durch diesen Applikationstest konnte die erfolgreiche Verwendung der Langasite LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu als LED-Leuchtstoffe bewiesen werden, wenn auch die LED-Chip-Emissionen deutlich höhere Intensitäten aufwiesen, als die Emissionen der untersuchten Phosphore.

3.2.3 Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerung

Die Eu^{3+} -aktivierten Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$ konnten bis zu einer La-Substitution von 20% (LGSi) beziehungsweise 25% (LGGe und LGTi) als polykristalline Pulver phasenrein hergestellt werden. Mittels diffuser Reflexions- und Anregungsmessungen konnte das Absorptionsverhalten der drei Spezies mit statistischer Besetzung der La- und Si/Ge/Ti-Positionen aufgeklärt werden. Dabei zeigten sich bei jeder der Verbindung mit Langasitstrukturtyp eine breite $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Charge-Transfer-Absorptionsbande zwischen 250 und 350 nm, gefolgt von vielen schärferen 4f-4f-Banden im Bereich von 360 bis 600 nm. Die untersuchten Phasen wiesen ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten auf, wobei geringe Unterschiede einerseits in der Lage der Charge-Transfer-Übergänge und andererseits in den Intensitäten dieser und der 4f-4f-Übergänge bestanden. Durch die ausgeprägten Absorptionen bei 300 nm (CT) und 394 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) zeigen die untersuchten Substanzen Potential als n-UV-Phosphore. Die Bestimmung der Emissionsspektren erfolgte durch Anregung in den genannten Übergängen. Unabhängig von den Anregungswellenlängen wurden Emissionen für die Übergänge $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($0 \leq J \leq 4$) im

Wellenlängenbereich von 575 bis 715 nm detektiert. Die Emissionswellenlängen bei 618 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) für LGSi:Eu und LGGe:Eu bzw. 612 nm für LGTi:Eu stellen aufgrund der vorliegenden C_2 -Symmetrie die dominanten Übergänge dar, wodurch eine rote Emissionsfarbe resultiert. Mittels temperaturabhängiger Emissionsmessungen zwischen 77 und 500 K konnte das Quenchingverhalten mit den dazugehörigen Quenchingtemperaturen T_Q bestimmt werden. Mit zunehmender Temperatur weisen die drei ungeordneten Langasite Löschungen der Emissionen auf, die von der untersuchten Spezies und den Anregungswellenlängen abhängen. Das stabilste Emissionsverhalten zeigte LGTi:Eu $^{3+}$ 20% mit $T_{Q,300} = 500$ K und $T_{Q,394} = 467$ K. Unabhängig von der Temperatur (77 - 300 K) und der Verbindung wurden Lumineszenzlebensdauern von 1,1 ms erhalten. Bei der Messung der Quanteneffizienzen wies ebenfalls LGTi:Eu $^{3+}$ 25% die besten Werte mit 81% interner Quantenausbeute bei einer Anregung bei 385 nm bzw. 13% bei Anregung des Charge-Transfer-Übergangs auf. Diese Ergebnisse konnten durch einen Applikationstest bestätigt werden. LGTi:Eu 20% wies nach Absorption des LED-Lichts ebenfalls das größte Emissionsintegral auf, wodurch die höchste Konversionseffizienz resultierte. Somit wurde gezeigt, dass $La_3Ga_5SiO_{14}:Eu$, $La_3Ga_5GeO_{14}:Eu$ und $La_3Ga_5TiO_{14}:Eu$ Verwendung als rote LED-Leuchtstoffe finden können, wobei LGTi:Eu mit seinen Lumineszenzeigenschaften besonders heraussticht.

3.3 Synthese und Untersuchung der geordneten Langasite $La_3Ga_5SnO_{14}:Eu^{3+}$, $La_3Ga_5HfO_{14}:Eu^{3+}$ und $La_3Ga_5ZrO_{14}:Eu^{3+}$

Zur Synthese der geordneten Langasite $La_3Ga_5SnO_{14}$, $La_3Ga_5HfO_{14}$ und $La_3Ga_5ZrO_{14}$ wurden die Ausgangsstoffe mit variierenden Europiumkonzentrationen bis 35% eingewogen und bei 1400 °C für 24 h umgesetzt. Die zuvor flockigen, weißen Pulver zeigten nach der Temperaturbehandlung weniger voluminöse, bei Tageslicht leicht rosafarbene Produkte (Abbildung 45). Im Gegensatz zu den bereits diskutierten ungeordneten Langasiten waren diese Proben, vor allem LGHf:Eu und LGSn:Eu, sehr weich und damit leicht manuell zu zerkleinern. Oberhalb von Eu^{3+} -Konzentrationen von 25% wurden die Produkte fester und mussten daher in der Kugelmühle zerkleinert werden. Abbildung 45 zeigt drei ausgewählte Proben nach der Synthese. Wenn die Langasite mit einer bei 405 nm emittierenden Taschenlampe beleuchtet wurden, zeigte sich eine rosafarbene Färbung. Diese resultierte aus der roten Emission der Proben in Mischung mit der violetten Strahlung der Lampe.

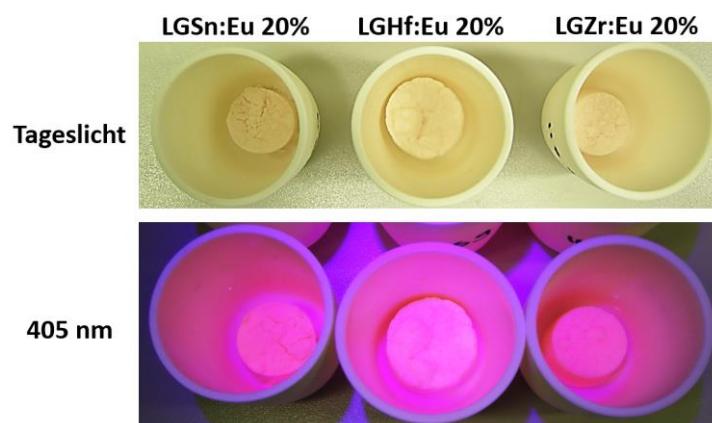


Abbildung 45: Langasite LGSn:Eu 20%, LGHf:Eu 20% und LGZr:Eu 20% nach der Synthese bei Tageslicht (oben) und beim Bestrahlen mit einer bei 405 nm emittierenden Taschenlampe (unten).

3.3.1 Kristallographische Untersuchung

Zur Identifikation der synthetisierten kristallinen Phasen bzw. zur Analyse der Phasenreinheit wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Abbildung 46 zeigt die erhaltenen Diffraktogramme der phasenreinen Proben LGSn, LGHf und LGZr mit den dazugehörigen Lagen der Reflexe von Referenzsubstanzen.¹⁴⁹ Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der literaturbekannten Kristallstruktur im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P321$, ebenso wie die ungeordneten Langasite LGSi, LGGe und LGTi (s. 3.2.1).

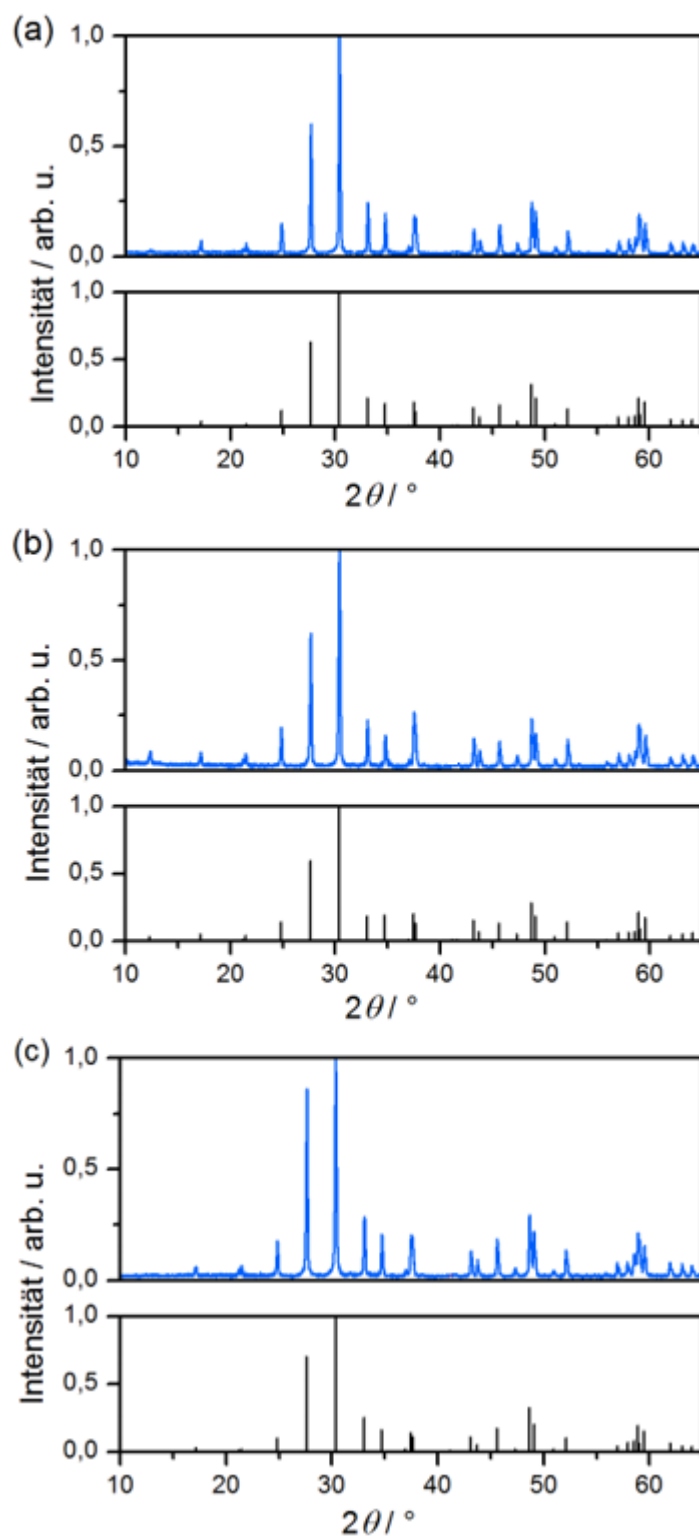


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramme von a) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$, b) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}$ und c) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}$ blau: Messungen, schwarz: Referenzdaten¹⁴⁹.

Die Variation der Synthesetemperatur oder -zeit führte unterhalb 1400 °C bzw. 24 h zur Beobachtung von Nebenphasen LaGaO_3 , $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$, MO_2 und Ga_2O_3 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$). Eine Erhöhung der Temperatur über 1400 °C führte zum Schmelzen der Pulver in den

Reaktionsgefäßen und ein Herauslösen der Proben war nicht möglich. In Abbildung 47 sind ermittelten Volumina der Elementarzellen gegen die Aktivatorkonzentrationen aufgetragen. Dabei entsprechen die Volumina der undotierten Verbindungen LGSn, LGHf und LGZr denen von *Takeda*¹⁵⁰ et al. beschriebenen (Tabelle 16). Mit zunehmender Aktivatorkonzentration wurde wie erwartet eine Verkleinerung der Volumina festgestellt.¹⁸⁵ Diese Beobachtung lässt sich durch den kleineren Ionenradius von Eu^{3+} ($r = 1,066 \text{ \AA}$; Koordinationszahl 8) im Vergleich mit dem La^{3+} -Ion ($r = 1,16 \text{ \AA}$; Koordinationszahl 8) erklären.¹⁵⁵ Eine Erhöhung der Eu-Konzentration $> 20\%$ führte einerseits zur Detektion der Nebenphasen $\text{Eu}_2\text{M}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, LaGaO_3 , MO_2 und Ga_2O_3 ($\text{M} = \text{Sn, Hf, Zr}$) und andererseits konnten keine weiteren Veränderungen der Elementarzellen beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, dass die Einwaagen von $\text{Eu}^{3+} > 20\%$ zu keinem weiteren Einbau von Eu in die Langasite führt.

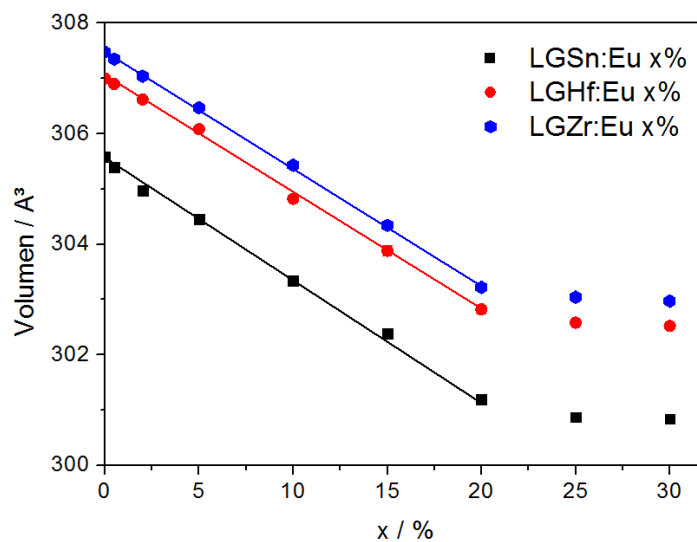


Abbildung 47: Elementarzellvolumina gegen die Eu^{3+} -Konzentration von LGSn, LGHf und LGZr. Die Fehlerbalken befinden sich innerhalb der Datenpunkte.

Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem in Kapitel 3.2.1 als ungeordnete Langasiten beschriebene Verbindungen. Die Detektion der Verbindungen mit Pyrochlor-Strukturtyp, $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ bzw. $\text{Eu}_2\text{M}_2\text{O}_7$, wurden ausschließlich bei der Synthese von LGSn, LGHf und LGZr beobachtet.

Tabelle 16: Vergleich der Volumina von LGSn, LGHf und LGZr mit Literaturdaten.

Elementarzellvolumen	gemessen	Literatur ¹⁵⁰
La₃Ga₅SnO₁₄	305,6(1)	305,6
La₃Ga₅HfO₁₄	307(1)	306,9
La₃Ga₅ZrO₁₄	307,5(1)	307,5

Um die Vergleichbarkeit der ungeordneten und geordneten Langasite in dieser Arbeit zu gewährleisten, wurden, wenn nicht extra erwähnt, mit 20% Eu³⁺ dotierte Verbindungen verwendet.

3.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Mit Hilfe der diffusen Reflexion wurde das Absorptionsverhalten der Proben bestimmt. In Abbildung 48 sind die Reflexionsspektren von den undotierten und mit 5 bis 20% Europium dotierten Verbindungen LGSn, LGHf und LGZr zu sehen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und Wellenlängen zwischen 250 und 750 nm. Unterhalb von 350 nm (LGSn) bzw. 400 nm (LGHf und LGZr) zeigten die reinen Wirtsgittern breitbandige Absorptionen, die bereits für die ungeordneten Materialien beobachtet worden waren (Kapitel 3.2.2.1). In der Literatur werden sie dem Elektronentransfer vom Valenz (2p, O)-ins Leitungsband (5d, La) zugeordnet.¹⁸⁶

Wie bereits in Kapitel 3.2.2.1 am Beispiel des Reflexionsspektrums von LGSi beschrieben, wurden die Bandlückenenergien E_{BG} von La₃Ga₅SnO₁₄, La₃Ga₅HfO₁₄ und La₃Ga₅ZrO₁₄ graphisch ermittelt. Die undotierten Verbindungen weisen Werte von E_{BG} (LGSn) = 4,46 eV, E_{BG} (LGHf) = 4,43 eV und E_{BG} (LGZr) = 4,32 eV auf, womit sie zu den nichtleitenden Materialien zählen.²³

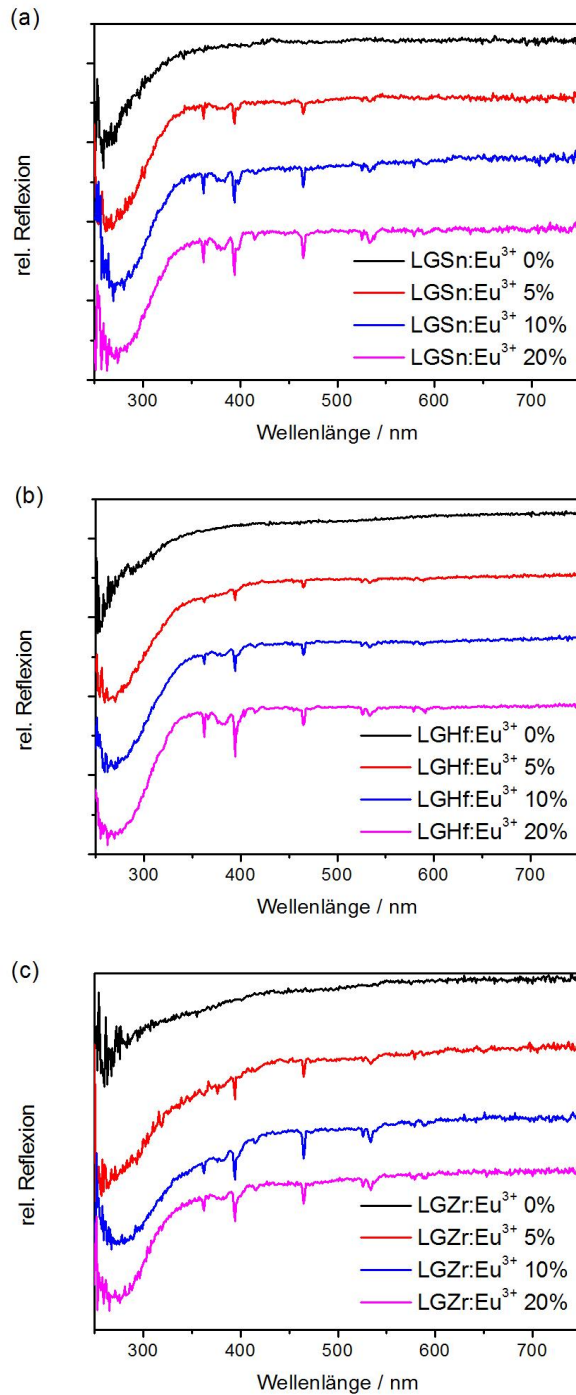


Abbildung 48: Diffuse Reflexionsspektren undotierter und mit Eu³⁺ dotierter Verbindungen a) LGSn, b) LGHf und c) LGZr. Die Spektren wurden mit einem Versatz von 0,4 in y-Richtung aufgetragen.

Durch das Hinzufügen des Aktivators Eu³⁺ in die Wirtsgitter werden die Reflexionsspektren verändert. Zwischen 250 und 350 nm weisen die Spektren jeweils eine ausgeprägte O²⁻ → Eu³⁺-Elektronentransferbande, gefolgt von einer Vielzahl schmaler Banden, die zu 4f-4f-Übergängen gehören (350 bis 600 nm), auf. Mit steigendem Europiumanteil verbreitern sich

die CT-Banden und die 4f-Absorptionen gewinnen an Intensität. In Abbildung 49 sind die Reflexionsspektren der Verbindungen $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}:\text{Eu}$ 20%, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}:\text{Eu}$ 20% und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}:\text{Eu}$ 20% zusammengestellt. Die Banden wurden den entsprechenden Übergängen zugeordnet.^{31, 190} Bis auf geringe Unterschiede der Intensitäten der 4f-Absorptions- und CT-Banden zeigen alle untersuchten Langasite ein ähnliches Absorptionsverhalten, wobei die ausgeprägtesten Absorptionen im Charge-Transfer-, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ - (394 nm) und ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergang (465 nm) beobachtet wurden. Mit diesen Wellenlängen im UV-Bereich ist bereits eine der Anforderung an einen LED-Leuchtstoff erfüllt. Die Spektren zeigen jedoch unterschiedliche Basislinien. Verantwortlich dafür könnte die Streuung der Pulverpartikel, Messartefakte oder eine leichte Graufärbung der Substanzen sein.

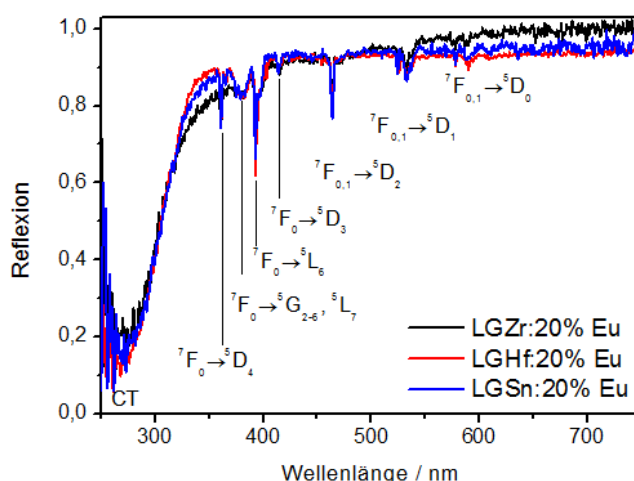


Abbildung 49: Vergleich der diffusen Reflexionsspektren von mit 20% Eu dotierten LGSn, LGHf und LGZr.

3.3.2.1 Emissionsspektren

Die Auswertung der Reflexionsspektren erlaubt es, geeignete Wellenlängen für die Messung der Emissionen zu bestimmen. Für die untersuchte Langasite zeigten sich bei 300 nm (CT) und 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) die intensivsten Absorptionsbereiche. Es wurde somit in einem quantenmechanisch erlaubten $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Charge-Transfer- und einem verbotenen 4f-4f-Übergang angeregt. In Abbildung 50 sind die bei Raumtemperatur erhaltenen Spektren der Verbindungen $\text{LGSn}:\text{Eu}^{3+}$ 20%, $\text{LGHf}:\text{Eu}^{3+}$ 20% und $\text{LGZr}:\text{Eu}^{3+}$ 20% aufgeführt. Die Phasen weisen unabhängig von der Anregung ein ähnliches Emissionsverhalten auf, wobei zwischen 575 und 715 nm deutliche Emissionsbanden detektiert wurden. Mit Hilfe des Dieke-Diagramms³¹ (Abbildung 2) erfolgte die Zuordnung der Emissionsübergänge von ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ mit $0 \leq J \leq 4$.

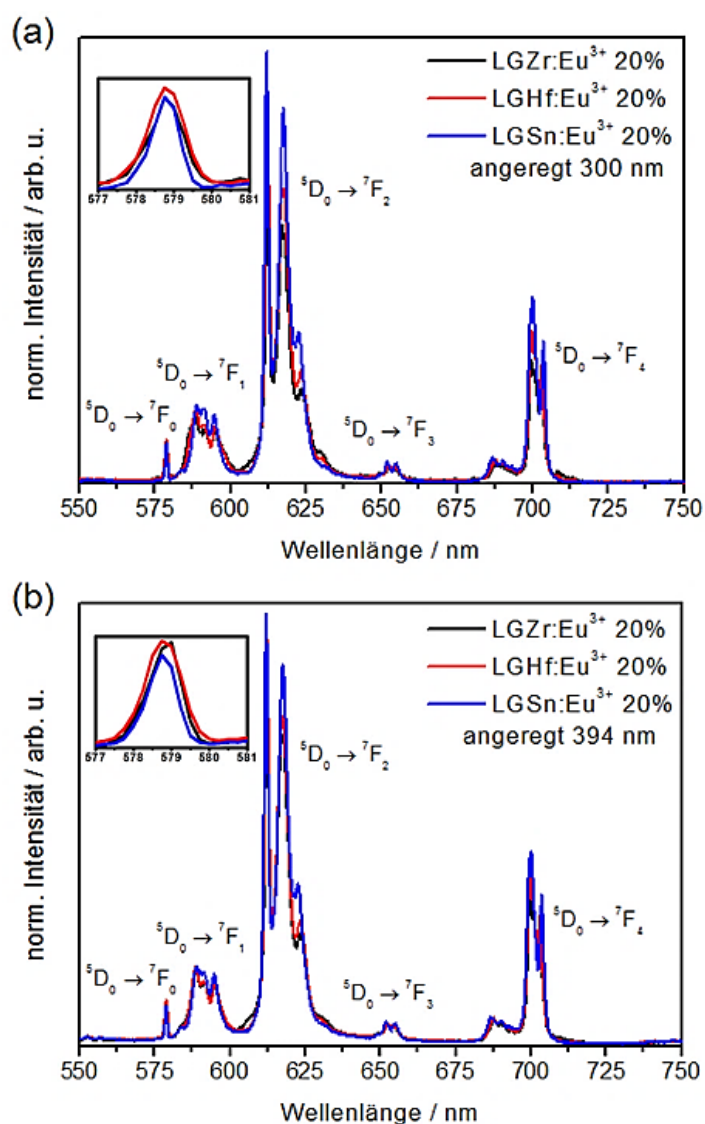


Abbildung 50: Emissionsspektren von LGSn:Eu, LGHf:Eu und LGZr:Eu angeregt bei a) 300 nm (CT) und b) 394 nm (4f-4f).

Da sich die Aktivatorionen aufgrund ihrer Größe und Ladung²¹⁶ vermutlich auf den La^{3+} -Positionen im Kristall befinden, hat ihre Umgebung C_2 -Symmetrie¹⁷⁹. Anhand der Aufspaltungen des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs kann eine Vorhersage zur Anzahl verschiedener kristallographischer Lagen getroffen werden, was in der Literatur für die Symmetrien C_{nv} , C_n oder C_s gezeigt wurde.^{191, 216} Wie in den Vergrößerungen der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergänge in Abbildung 50 zu sehen, wurde zwischen 578 und 580 nm jeweils ein Peak für LGSn:Eu, LGHf:Eu und LGZr:Eu erhalten. Das bedeutet, dass Eu^{3+} statistisch auf den La-Atompositionen mit C_2 -Symmetrie eingebaut sein sollte. Da jedoch geringe Symmetrieänderungen in der Koordinationsphäre von Eu^{3+} nur zu kleinen

Energieunterschieden führen, könnte sich eine Variation in der erwarteten Symmetrie in einer Asymmetrie des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionspeaks zeigen. Auf diese Frage wird im folgenden Abschnitt über temperaturabhängige Emissionsmessungen eingegangen. Unabhängig von den Anregungswellenlängen befanden sich die Emissionsmaxima für die drei Langasite bei 578,75 nm. Somit konnte durch Variation des Metallatoms im Wirtsgitter keine Veränderung der Kovalenzen der Bindungen der Liganden zum Europium-Ion bewirkt werden (Vergleich ungeordnete Langasite Kapitel 3.2.2.2 und Zusammenstellung in Tabelle 17). Im Vergleich zu LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu ist eine Verschiebung der Emissionsmaxima zu größeren Wellenlängen sichtbar. Demnach könnte von einer, wenn auch geringen, Steigerung der Kovalenz der Bindung Eu-O bei den geordneten Langasiten im Vergleich zu den ungeordneten ausgegangen werden.¹⁹³

Tabelle 17: Zusammenstellung der Ionenradien, Bindungslängen, Elektronegativitäten und Emissionsmaxima für den $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang.

M⁴⁺	Si	Ge	Ti	Sn	Hf	Zr
Ionenradius¹⁵⁵/Å, CN = IV, (VI)	0,260	0,390	0,420, (0,605)	(0,69)	(0,71)	(0,72)
Bindungslänge/Å¹⁵⁰						
La-O	2,608	2,595	2,604	2,621	2,626	2,624
Elektronegativität¹⁹²	1,74	2,02	1,32	1,72	1,23	1,22
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Maximum/nm	578	578,25	578,5	578,75	578,75	578,75

Zwischen 582 und 602 nm sind in Abbildung 50 die in drei *Stark*-Level aufgespaltenen $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Emissionen zu sehen. Die Anzahl bestätigt die erwartete C_2 -Symmetrie für die Eu^{3+} -Position in LGSn, LGHf und LGZr.¹⁹¹ Bei diesem Übergang handelt es sich um einen magnetischen Dipolübergang, dessen Übergangswahrscheinlichkeit größtenteils unabhängig von der kristallographischen Eu^{3+} -Umgebung ist. Daher findet die Normierung der Emissionsspektren durch das Integral dieser Übergänge statt.^{40, 191} Die vergleichsweise geringen Intensitäten der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergänge im Vergleich zu den darauffolgenden $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Emissionen belegt die Anwesenheit von Inversionszentren. Durch Auswertung der Emissionsspektren konnten für die Kristallfeldaufspaltung der 7F_1 -Übergänge Werte von 171 cm^{-1} für LGSn:Eu 20%, 178 cm^{-1} für LGZr:Eu 20% und 179 cm^{-1} für LGHf:Eu 20% bestimmt werden (bei CT-Anregung und in 4f-Übergang). Somit nehmen die Kristallfeldstärken gemäß $\Delta E (LGHf:Eu) > \Delta E (LGZr:Eu) > \Delta E (LGSn:Eu)$ ab. Diese Reihenfolge kann

durch die La-O-Abstände begründet werden (Tabelle 17). Da in der Literatur bislang nur für die ungeordnete Verbindungen LGSi:Eu 5% die 7F_1 -Kristallfeldaufspaltung (350 cm^{-1}) beschrieben wurde¹⁹⁶, kann an dieser Stelle kein Vergleich mit bekannten Werten für LGSn, LGHf und LGZr gemacht werden. Diese Beobachtung kann mit der Zunahme der Ionenradien von Si^{4+} ($r = 0,26\text{ \AA}$) zu Zr^{4+} ($r = 0,72\text{ \AA}$) und den sich daraus vergrößerten La-O- bzw. Eu-O-Abständen (Tabelle 17) erklärt werden. Die ungeordneten Langasite LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu besitzen somit eine größere Aufspaltung des 7F_1 -Niveaus (Kapitel 3.2.2.2) als die hier diskutierten geordneten Strukturen.

Zwischen 604 und 635 nm sind die in fünf Peaks aufgespaltenen strahlenden ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge von LGSn:Eu³⁺ 20%, LGHf:Eu³⁺ 20% und LGZr:Eu³⁺ 20% zu sehen (Abbildung 50). Diese hypersensitiven, elektrischen Übergänge stellen mit ihren Maxima bei 612 nm die intensivsten Emissionen dar. Aus ihnen resultiert die starke rote Emission der Eu³⁺-aktivierten Langasite. Die Aufspaltung in fünf Unterniveaus bestätigt die vorhergesagte C_2 -Symmetrie der Umgebung der Eu³⁺-Ionen in den Kristallgittern. In vielen Publikationen wird das Verhältnis R_2 (auch R_0 - oder R -Wert genannt) der Integrale des elektrisch-induzierten zum magnetisch-induzierten Dipolübergang ($R_2 = \int({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / \int({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$) genutzt, um die lokale Symmetrie von Europium-Ionen sowie die Kovalenz der Europium-Ligand-Bindungen zu beschreiben.^{47, 179, 194, 217} Bei einem Vergleich zweier Eu-dotierter Verbindungen weist ein höher R_2 -Wert auf niedrigere Symmetrieverhältnisse hin. Ebenso soll ein höherer R_2 -Wert eine höhere Kovalenz der Eu-O-Bindung bedeuten. Die Bestimmung der Verhältnisse führte hier zu $R_2 = 4,1$ für LGSn:Eu³⁺ 20%, LGHf:Eu³⁺ 20% und LGZr:Eu³⁺ 20%. Dieser Wert wurde zuvor schon für LGSi:Eu³⁺ 20%, LGGe:Eu³⁺ 20% und LGTi:Eu³⁺ 20% erhalten, was erstaunlich erscheint. Zwar hat die Umgebung des Eu³⁺-Ions in allen sechs Verbindungen die C_2 -Symmetrie, dennoch sind die kristallographischen Lagen, auf denen Si, Zr etc. positioniert sind, unterschiedlich besetzt. Mit Variation der Metalle änderte sich die chemische Umgebung von Europium-Ionen. Die unterschiedlichen Bindungslängen (Tabelle 17) sollten die Kovalenzen beeinflussen. Jedoch sind diese Veränderungen anscheinende so gering, dass sie durch R_2 -Werte nicht ermittelt werden konnten.

Von den sieben erwarteten *Starks*-Niveaus des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ -Übergangs²¹⁶ wurden zwischen 650 und 657 nm drei aufgelöst (Abbildung 50), unabhängig von den Anregungswellenlängen. Aufgrund der *Judd-Ofelt*-Theorie sind diese Übergänge verboten¹⁹⁷, weshalb sie eine geringe Intensität besitzen.

In Abbildung 50 a und b sind zwischen 684 und 714 nm die siebenfach aufgespaltenen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergänge zu sehen. Bei C_2 -Symmetrie erfolgt die *Stark*-Aufspaltung des elektrischen Dipolübergangs eigentlich in neun Niveaus.¹⁹¹ Aufgrund von Linienverbreiterungen der

Emissionen können jedoch nicht alle Niveaus aufgelöst werden. Nach den $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Emissionen stellen die Emissionen der $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergänge die zweitintensivsten dar. In Tabelle 18 sind die prozentualen Beiträge dieser Übergänge zum gesamten Integral für die Emissionsspektren der ungeordneten und geordneten Langasite aufgeführt. Dabei tragen für LGZr:Eu und LGHf:Eu die Integrale der $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergänge 19% zu den Gesamtemissionen bei, LGSn:Eu 16%. In der Literatur wurde sowohl ein Zusammenhang der Ausprägung der 7F_4 -Emission und der vorliegenden Symmetrie beschrieben¹⁹⁸, als auch für Granate und Orthophosphate von einem Einfluss der Elektronegativitätswerte der trivalenten Kationen⁵² berichtet. Durch die Untersuchung der Emissionsspektren konnte kein Symmetrieunterschied für LGSn, LGHf und LGZr festgestellt werden (keine Verschiebung der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionspeaks, gleiche R_2 -Werte). Die Verbindung mit dem elektro-negativsten Element Zinn (EN = 1,72)¹⁹³, wies im Vergleich zu LGZr (EN = 1,22)¹⁹³ und LGHf (EN = 1,23)¹⁹³ das kleinere Integral des $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs auf. Wie auch für die ungeordneten Langasite beobachtet, deutet dies auf einen inversen Zusammenhang zwischen Elektronegativitätswerten und der Intensität der 7F_4 -Emission hin, anders als es von Skaudzius⁵² et al. veröffentlicht wurde. Allgemein ist anzumerken, dass die $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Emissionen von Eu^{3+} -aktivierten Verbindungen noch nicht ausführlich erforscht wurden.¹⁹⁹

Tabelle 18: Prozentuale Anteile der Integrale der Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ und $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ an der gesamten Eu^{3+} -Emission von LGM:Eu (M = Si, Ge, Ti, Sn, Hf, Zr).

Langasit (300 & 394 nm)	$\int(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / \int(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$\int(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / \int(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$
LGSi:Eu 20%	52%	26%
LGGe:Eu 20%	55%	25%
LGTi:Eu 20%	47%	36%
LGSn:Eu 20%	59%	16%
LGHf:Eu 20%	57%	19%
LGZr:Eu 20%	55%	19%

Im Vergleich zu LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu wiesen die drei geordneten Spezies einen geringeren $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Emissionsanteil auf. Die Reduktion des Emissionsanteils oberhalb 650 nm wirkt sich positiv auf einen potentiellen roten Leuchtstoff aus, da die Strahlung in diesem Wellenlängenbereich schlecht vom menschlichen Auge wahrgenommen wird und somit als „verlorene“ Energie angesehen wird. Außerdem zeigten LGSn:Eu, LGHf:Eu und

LGZr:Eu prozentual höhere $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Emissionsintegrale im roten sichtbaren Bereich der Augensensitivität.

Für die Anwendung als LED-Leuchtstoff ist die Erforschung des temperaturabhängigen Emissionsverhaltens vonnöten. Dafür wurden für LGSn:Eu 20%, LGHf:Eu 20% und LGZr:Eu 20% Emissionsspektren im Temperaturbereich von 77 bis 500 K aufgenommen. Die Anregung fand im CT- (300 nm) und im $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ - (394 nm) Übergang statt. In Abbildung 51 sind die erhaltenen Spektren aufgeführt. Die Emissionsintegrale der Messung bei 77 K wurden auf 100% normiert. Unabhängig von den Anregungswellenlängen und Temperaturen konnten Emissionen der Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ mit $0 \leq J \leq 4$ detektiert werden.³¹ Mittels *Gauß*-Anpassung wurden die Emissionspeaks (77, 300 und 500 K) der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergänge untersucht, da sich geringe Veränderungen in den Koordinationssphären der Eu^{3+} -Ionen in einem Aufspalten des 7F_0 -Niveaus¹⁹¹, aber auch in einer Asymmetrie der Emissionspeaks manifestieren können.²⁰⁰ Der Emissionsübergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ zeigte in allen Spektren der drei Langasite nur eine Bande, jedoch wiesen die Kurvenverläufe von LGSn:Eu³⁺ 20%, LGZr:Eu³⁺ 20% und LGHf:Eu³⁺ 20% eindeutige Abweichungen vom *Gauß*-Profil auf (Anhang 7.2). Diese Beobachtung lässt vermuten, dass der Eu-Einbau in die Wirtsgitter der Langasite die Kristallstruktur lokal verändert. Diese Veränderung führt zu einer veränderten Umgebung einzelner Eu^{3+} -Ionen, was sich in Asymmetrien der Emissionspeaks zeigt. Interessanterweise konnte dieses Phänomen bei denen zuvor charakterisierten ungeordneten Langasiten nicht festgestellt werden (Kapitel 3.2.2.2). Ihre Kurvenverläufe waren vor allem bei tiefen Temperaturen durch *Gauß*-Funktionen nahezu perfekt anpassbar (Anhang 7.2). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Dotierung mit im Vergleich zu La^{3+} kleineren Ionen messbare Auswirkungen auf die lokalen Strukturen in den Langasiten LGSn, LGHf und LGZr besitzen.

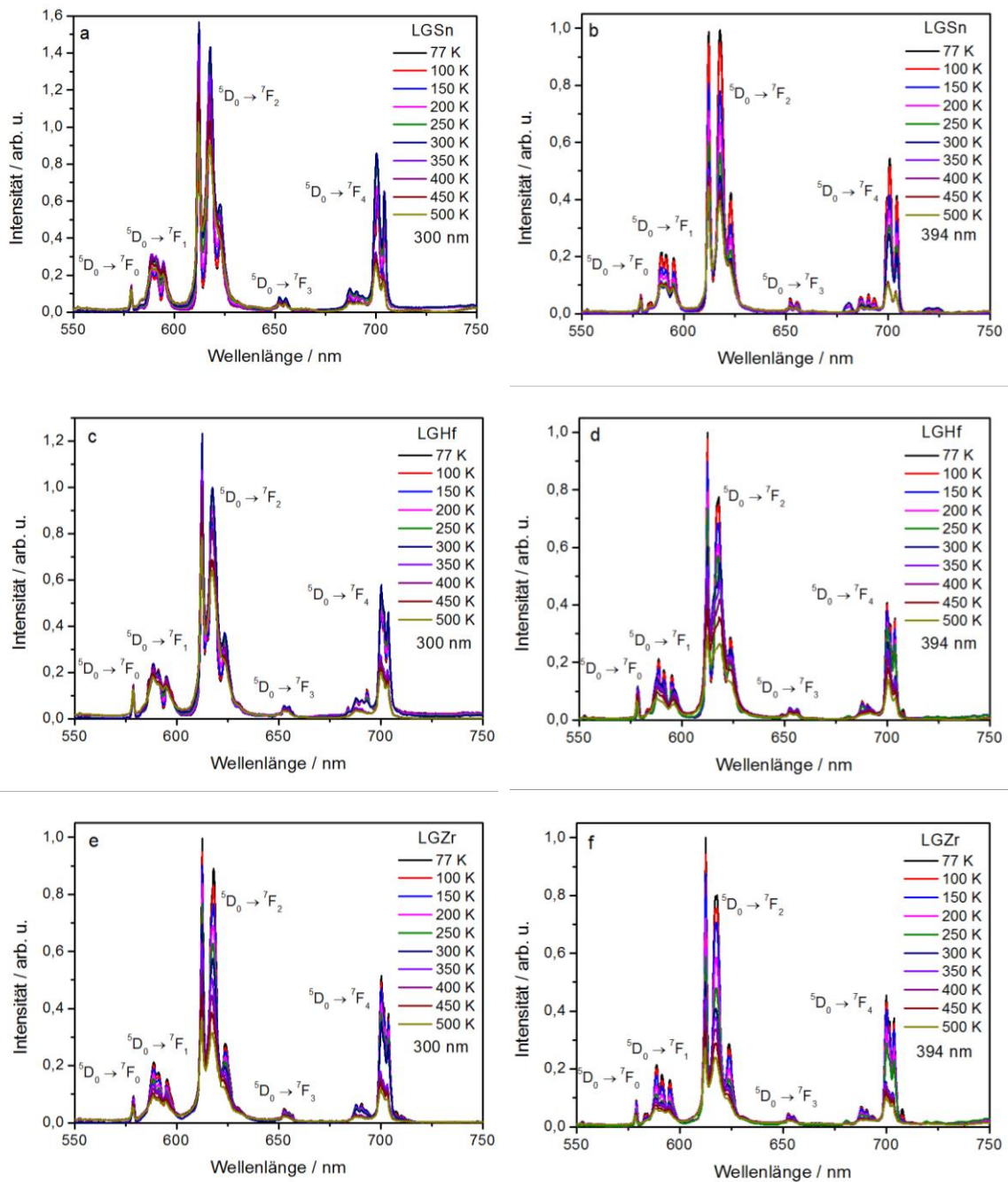


Abbildung 51: Emissionsspektren, temperaturabhängig gemessen von 77 bis 500 K wobei a) LGSn:20% Eu, angeregt im CT; b) LGSn:20% Eu, angeregt im 4f-Übergang; c) LGHf:20% Eu, angeregt im CT; d) LGHf:20% Eu, angeregt im 4f-Übergang; e) LGZr:20% Eu, angeregt im CT und f) LGZr:20% Eu, angeregt im 4f-Übergang.

In Abbildung 51 ist zu erkennen, dass die sechs Messreihen eine Temperaturabhängigkeit der Emissionen aufzeigen. Um eine übersichtlichere Darstellung zu gewährleisten, wurde Abbildung 52 angefertigt. Dabei wurden die ermittelten Emissionsintegrale gegen die Messtemperatur aufgetragen. Als Ausgangspunkt (100% Emission) wurde jeweils das Integral der Messung bei 77 K angenommen. Die Datenpunkte von LGZr:Eu 20%, angeregt im CT-Übergang (300 nm), wiesen einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen den

Probentemperatur und den Intensitäten der Emission auf (Abbildung 52 a). Mit steigender Temperatur wurde eine Verringerung des Emissionsintegrals detektiert, wobei bei 500 K noch 55% der Ausgangsemissionsintensität vorhanden waren. Es folgt $T_{Q,300}$ von LGZr:Eu 20% mehr als 500 K. LGSn:Eu 20% und LGHf:Eu 20% zeigten andere Kurvenverläufe. Bei einer Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 300 nm steigen die Intensitäten der Emissionen an bis auf 103% bei 200 K (LGHf:Eu) und 108% bei 225 K (LGSn:Eu) (Abbildung 52 a).

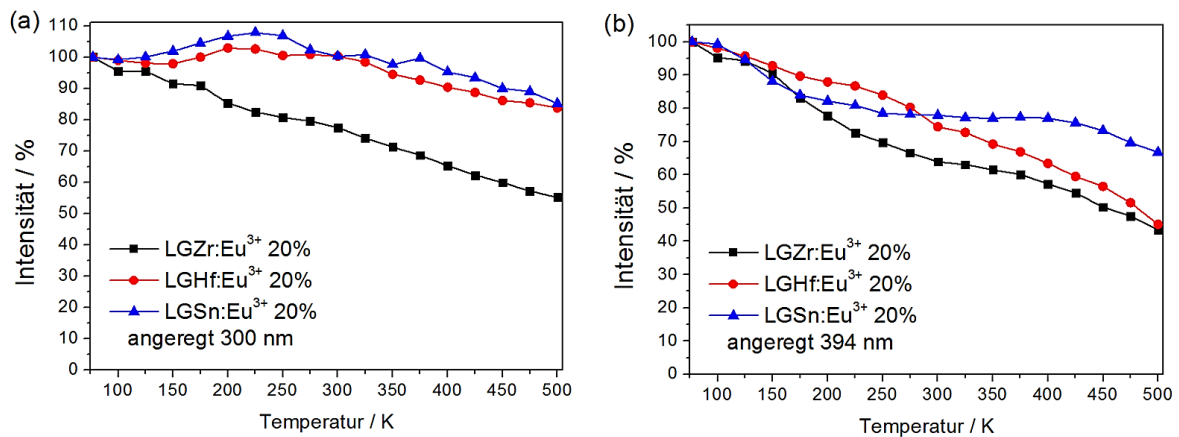


Abbildung 52: Prozentuale, integrierte Intensitäten der Emissionen von LGSn:Eu³⁺ 20%, LGHf:Eu³⁺ 20% und LGZr:Eu³⁺ 20% gegen die Temperatur angeregt bei a) 300 nm und b) 394 nm.

Würde es sich bei diesen Werten um vereinzelte „Ausreißer“ handeln, könnten Messartefakte die Ursache hierfür sein, jedoch war eine kontinuierliche Zunahme bis zu diesen Temperaturen und danach eine Abnahme auf 84% (LGHf) bzw. 85% (LGSn) bei 500 K zu sehen. Diese Beobachtung erschien erstaunlich, da mit steigender Temperatur ein Quenching der Lumineszenz zu erwarten ist, wie es auch für LGSi:Eu, LGGe:Eu, LGTi:Eu (Abbildung 33) und LGZr:Eu beobachtet worden ist. Anscheinend führt die Zufuhr von Wärme zu einer gesteigerten Intensität der Emission. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Ursache dieses Verhaltens nicht geklärt werden, da Thermolumineszenz- und optisch-stimulierte Lumineszenzmessungen benötigt würden, um das Phänomen besser zu verstehen. $T_{Q,300}$ von LGHf:Eu 20% und von $T_{Q,300}$ LGSn:Eu) betragen deutlich mehr als 500 K. Anregung im $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ -Übergang (394 nm) bewirkte für LGSn:Eu, LGHf:Eu und LGZr:Eu stärkeres Quenching als die Anregung im Charge-Transfer-Übergang (Abbildung 52, b). Die Hf- und Zr-haltigen Langasite zeigten eine linear-abfallende Löschung der Lumineszenz bis auf 45% (500 K) bzw. 44% (500 K) der Anfangsintensität (77 K). Somit konnten die Quenching-temperaturen $T_{Q,394}$ (LGHf:Eu 20%) = 482 K und $T_{Q,394}$ (LGZr:Eu 20%) = 451 K bestimmt werden. Für Sn-haltiges Langasit wurde zwischen 77 und 250 K wurde eine fast linear-

verlaufende Löschung der Lumineszenz beobachtet. Allerdings folgte ein Plateau bis 400 K, bei dem trotz Temperaturerhöhung 77% der Emission bei Raumtemperatur erhalten wurde. Daraufhin trat vermehrtes Quenching auf, bei 500 K waren 67% der Ausgangsintensität zu detektieren. $T_{Q,394}$ von LGSn:Eu 20% ist größer als 500 K.

Zur Visualisierung der Quenchingmechanismen wurden semi-quantitative Konfigurationskoordinationsdiagramme für die drei untersuchten Verbindungsklassen angefertigt (Abbildung 53). Sie wurden analog zu den bereits diskutierten Diagrammen der ungeordneten Langasite konstruiert (Abbildung 34, Kapitel 3.2.2.2). Die verwendeten Daten stammen aus der nachfolgenden Diskussion der Anregungsspektren von Eu-aktiviertem LGSn, LGHf und LGZr. Der Mechanismus der Lumineszenzlöschung entspricht dem bereits erläuterten Crossover (Schnittpunkt) des Charge-Transfer-Übergangs mit den 7F_J -Zuständen. Ein nichtstrahlender Quenchingpfad tritt mit der strahlenden Emission in Konkurrenz. Mit erhöhter Temperatur verschiebt sich das Minimum des Charge-Transfer-Energieniveaus in Richtung der Schnittpunkte mit den 7F_J -Niveaus (Abbildung 53), wodurch die Wahrscheinlichkeit, dass des nichtstrahlenden Pfads wirksamer wird, in der Reihenfolge LGSn > LGHf > LGZr zunimmt.

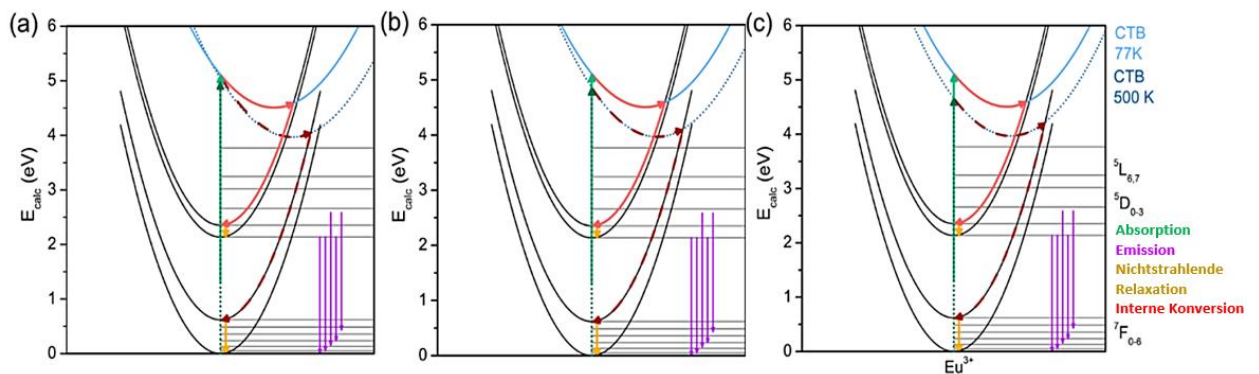


Abbildung 53: Konfigurationskoordinationsdiagramme von a) LGZr:Eu, b) LGHf:Eu und c) LGSn:Eu.

Der Vergleich der hier erhaltenen T_Q -Werte mit den zuvor für LGSi:Eu, LGGe:Eu und LGTi:Eu ermittelten Quenchingtemperaturen (Kapitel 3.2.2.2) zeigt eine enorme Verbesserung des thermischen Verhaltens für die geordneten Langasite. Unter ausschließlicher Berücksichtigung der Ergebnisse der Messungen der temperaturabhängigen Emissionen eignet sich somit vor allem LGSn:Eu als potentieller LED-Phosphor.

3.3.2.2 Anregungsspektren

Die diffusen Reflexionsspektren (Kapitel 3.3.2) können auch Absorptionen von LGSn:Eu, LGHf:Eu und LGZr:Eu aufweisen, die nicht zur Emission führen. Deshalb wurden zusätzlich Anregungsspektren für die Verbindungen angefertigt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur unter Beobachtung der maximalen Emissionen bei 612 nm, und die erhaltenen Spektren wurden am ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang normiert. In Abbildung 54 sind die Anregungsspektren der geordneten Langasite mit den dazugehörigen Anregungsübergängen dargestellt. Da es sich um zahlreiche Energieniveaus handelt, wurden in Tabelle 19 die dazugehörigen Wellenlängenbereiche zusammengefasst.^{180, 191}

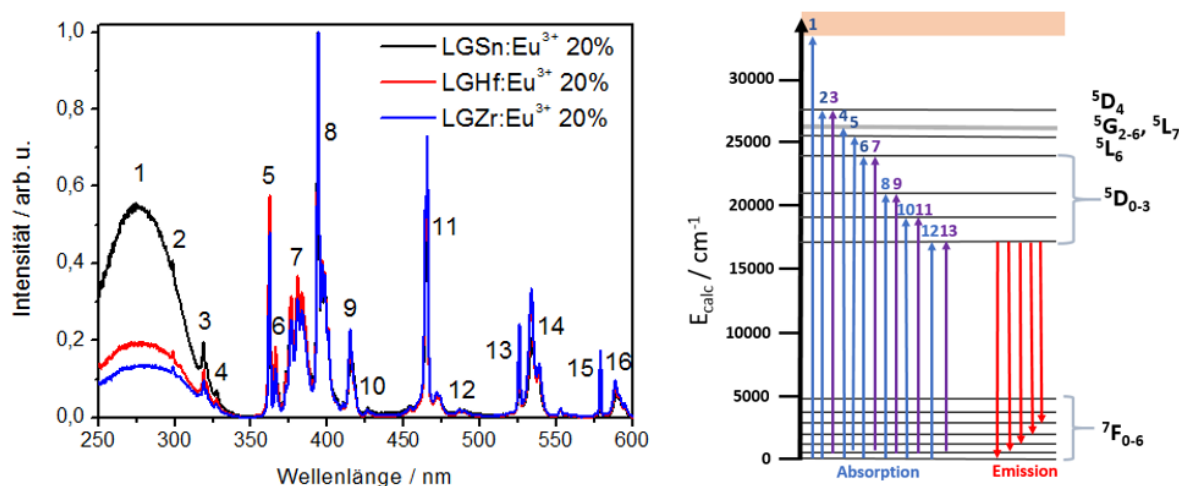


Abbildung 54: Anregungsspektren von LGSn:Eu³⁺ 20%, LGHf:Eu³⁺ 20% und LGZr:Eu³⁺ 20% aufgenommen bei Raumtemperatur mit Übersicht der enthaltenen Übergänge, wobei die blauen Pfeile die Anregung von 7F_0 und die violetten Pfeile die Anregung von 7F_1 darstellen.

Beginnend bei 250 nm weisen die Spektren jeweils eine breitbandige, nach Laporte²⁶ erlaubte CT-Absorption (250 - 350 nm) sowie mehrere schmale, verbotene 4f-4f-Absorptionen (360 - 600 nm) auf. Dabei hat LGSn:Eu die intensivste Absorption, gefolgt von LGHf:Eu (-37%) und LGZr (-46%). Dieses Verhältnis kann durch den stark ausgeprägten $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -LMCT-Übergang der Sn-haltigen Phase erklärt werden. Über 60% des gesamten Anregungsintegrals sind auf ihn zurückzuführen. Zwischen 360 und 600 nm zeigen die für die drei Langasite erhaltenen 4f-4f-Absorptionen ein sehr ähnliches Anregungsverhalten, wobei ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) und ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) die 4f-Übergänge mit den höchsten Intensitäten darstellen.

Tabelle 19: Beobachtete Anregungsübergänge mit zugehörigen Wellenlängenbereichen.

Nr.	Übergang	λ / nm
1	CT $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$	250-350
2	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_{1,4}$	298
3	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_{4-7}$	315-323
4	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$	324-329
5	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	360-364
6	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$	364-369
7	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2-6}, {}^5L_7$	370-390
8	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	390-405
9	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	408-424
10	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	424-430
11	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	458-468
12	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	468-481
13	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	523-527
14	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	527-560
15	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	574-582
16	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	582-600

Ein Vergleich der Anregungsspektren der ungeordneten Langasite (Abbildung 36) mit denen der geordneten (Abbildung 54) zeigt prinzipiell ein ähnliches Absorptionsverhalten, jedoch unterscheiden sich die Intensitäten der LMCT-Übergänge. Während im Fall von LGTi:Eu der CT-Übergang eine maximale Intensität von 8% des ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergangs aufweist (LGGe:Eu 8%), sind es bei LGZr:Eu 14% bzw. bei LGSn:Eu 56%. Unter Berücksichtigung der LMCT-Maxima der sechs Verbindungen kann der bereits in Kapitel 3.2.2.3 vermutete Zusammenhang zwischen der Lage der CT-Bande und ihrer Intensität bestätigt werden. In Abbildung 36 b und Abbildung 55 b wurden die normierten Charge-Transfer-Absorptionen zusammengestellt. Daraus folgen die Energiemaxima in der Reihenfolge E (Sn, 273 nm) > E (Hf, 273 nm) > E (Zr, 276 nm) > E (Ti, 277 nm) > E (Si, 280 nm) > E (Ge, 288 nm). Genau in dieser Reihenfolge sinken auch die Intensitäten der LMCT-Banden sowohl in den

Anregungsspektren, die bei 300 K aufgenommen wurden (Abbildung 35, Abbildung 54), als auch in denen bei 77 K (Abbildung 36 a, Abbildung 55 a).

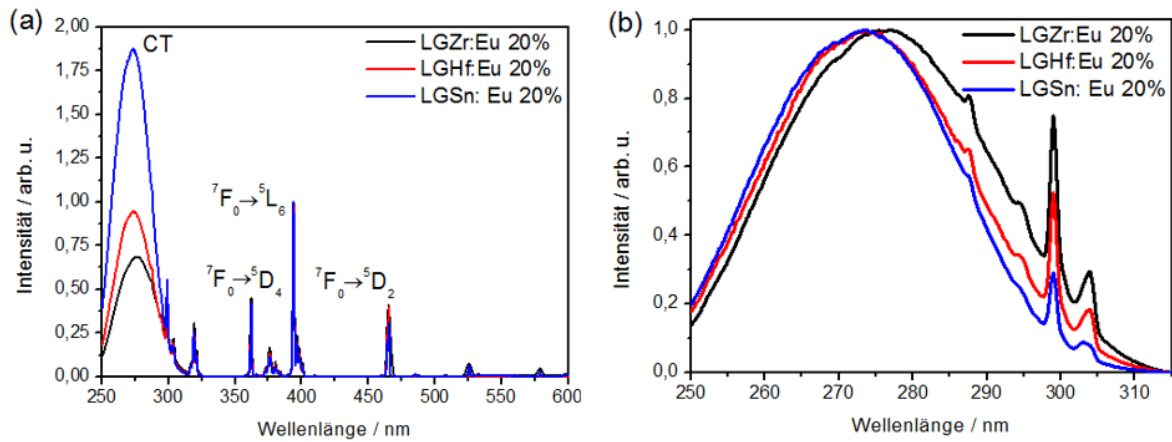


Abbildung 55: a) Anregungsspektren von LGSn:Eu³⁺ 20%, LGHf:Eu³⁺ 20% und LGZr:Eu³⁺ 20% gemessen bei 77 K mit Normierung in ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. b) Ausschnitt der Anregungsspektren mit Normierung im Maximum der CTs.

Da sich mit der Verschiebung zu größeren Wellenlängen die Charge-Transfers-Übergänge den 4f-4f-Übergängen nähern, kann es zu einer Mischung der Wellenfunktionen dieser Übergänge kommen.^{207, 208} Einerseits profitieren die zuvor verbotenen Übergänge durch Mischung mit den erlaubten Übergängen, werden „erlaubter“, wodurch die Intensitäten zunehmen. Andererseits sinken die Intensitäten der CT-Übergänge. Als weitere Ursache des CT-Intensitätsabfalls wird die bereits erwähnte temperaturabhängigen Position der Potentialkurven vermutet. Die Verschiebung erweitert die Möglichkeit des Crossovers durch resonante Schnittpunkte der Energiepotentialkurven der CT-Übergänge mit den 4f-Niveaus (Abbildung 34, Abbildung 53), wodurch stärkeres Quenching möglich wird.

Diese Erklärung kann ebenfalls auf die T_Q -Werte der Langasite angewendet werden. So nimmt T_Q in der Reihenfolge LGSn > LGHf > LGZr > LGTi > LGSi > LGGe ab. Dies bedeutet, dass die Eu³⁺-CT-Übergänge in verschiedene Wirtsgitter nicht beliebig zu längeren Wellenlängen verschoben werden können, da sich gleichzeitig die Quenchingwahrscheinlichkeit erhöht.²⁰³⁻²⁰⁶ Abbildung 56 a verdeutlicht die Rotverschiebung mit zunehmender Proben temperatur. Zwischen 77 und 500 K weisen LGSn:Eu³⁺ 20%, LGHf:Eu³⁺ 20% und LGZr:Eu³⁺ 20% eine Verschiebung der CT-Maxima von 36 nm auf. Der Ursprung dieser Rotverschiebungen liegt vermutlich in der temperaturbedingten Ausdehnung der Wirtsgitter, wodurch sich die mittleren Eu-O-Abstände verlängerten.^{133, 209, 210, 218-220}

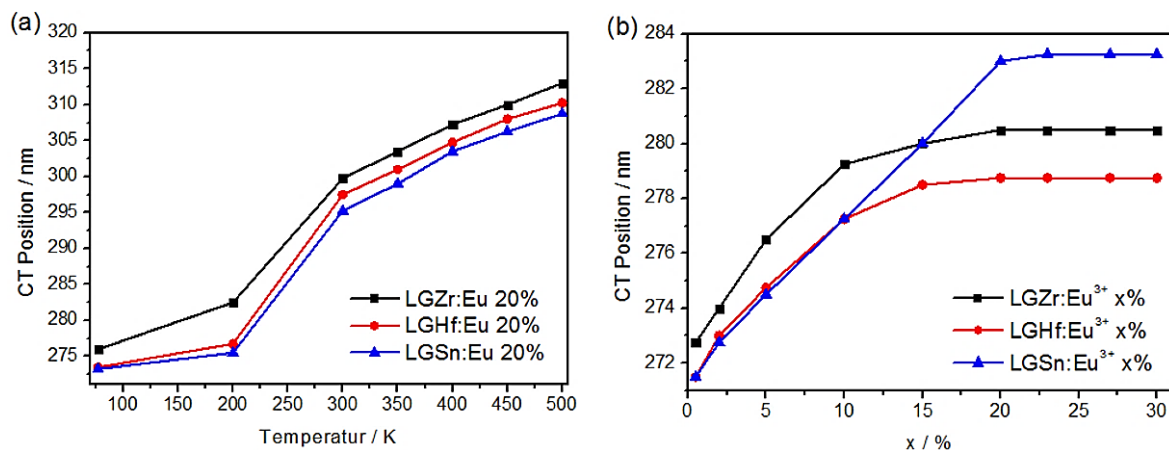


Abbildung 56: a) Maxima der Charge-Transfer-Absorptionen in Abhängigkeit von der Temperatur. b) Auftragung der Position des CT-Bandes in Abhängigkeit mit der Eu^{3+} -Konzentration für LGSn:Eu x%, LGHf:Eu x% und LGZr:Eu x%.

Neben der Rotverschiebung durch Temperaturerhöhung wurde ein Zusammenhang der Positionen der CT-Bande mit variierendem Aktivatorgehalt beobachtet. Abbildung 56 b zeigt die Ergebnisse. Die Daten wurden durch Anregungsmessungen bei Raumtemperatur erhalten. Mit steigenden Eu^{3+} -Konzentrationen in LGSn, LGHf und LGZr verschieben sich die Maxima der LMCT-Übergänge in niedrigere Energiebereiche. Ab einer Konzentration von 20% Europium konnte keine Veränderung der CT-Position mehr detektiert werden, was mit der Bildung von Nebenphasen, die für diese Konzentrationsbereiche beobachtet wurde, in Einklang steht (Kapitel 3.3.1). Das Phänomen der Rotverschiebung mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt wurde bei den Langasiten LGSi, LGGe und LGTi ebenfalls beobachtet (Kapitel 3.2.2.3). Dabei wiesen die CT-Banden dieser ungeordneten Langasite größere Verschiebungen von bis zu 20 nm auf (LGSi und LGGe), wohingegen LGSn:Eu x% eine Verschiebung der CT-Absorption von 12 nm besaß. In der Literatur wurde dieses Phänomen für $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ diskutiert und mit einer elektrostatischen Veränderung des Wirtsgitters aufgrund von Elektron-Loch-Paaren der Aktivatoren erklärt.²¹¹⁻²¹³

3.3.2.3 Abklingzeiten

Die temperaturabhängigen Messungen der Abklingzeiten wurden für LGSn:Eu 20%, LGHf:Eu 20% und LGZr:Eu 20%, angeregt im Charge-Transfer-Übergang (300 nm) und im ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ -Übergang (394 nm) durchgeführt. Unabhängig von den Anregungswellenlängen, Temperaturen (77 - 300 K) und Verbindungen zeigten alle Messungen einen mono-exponentiellen Verlauf der Abklingkurven. Die Auswertung ergab Eu^{3+} -Lumineszenz-lebensdauern von 1,1 ms, die zuvor auch schon für LGSi¹⁷⁹, LGGe und LGTi erhalten wurden

(Kapitel 3.2.2.4). Trotz der hohen Eu^{3+} -Konzentrationen von 20% konnten somit keine Anzeichen von Konzentrationsquenching oder Hinweise auf weitere Europiumlagen gefunden werden.

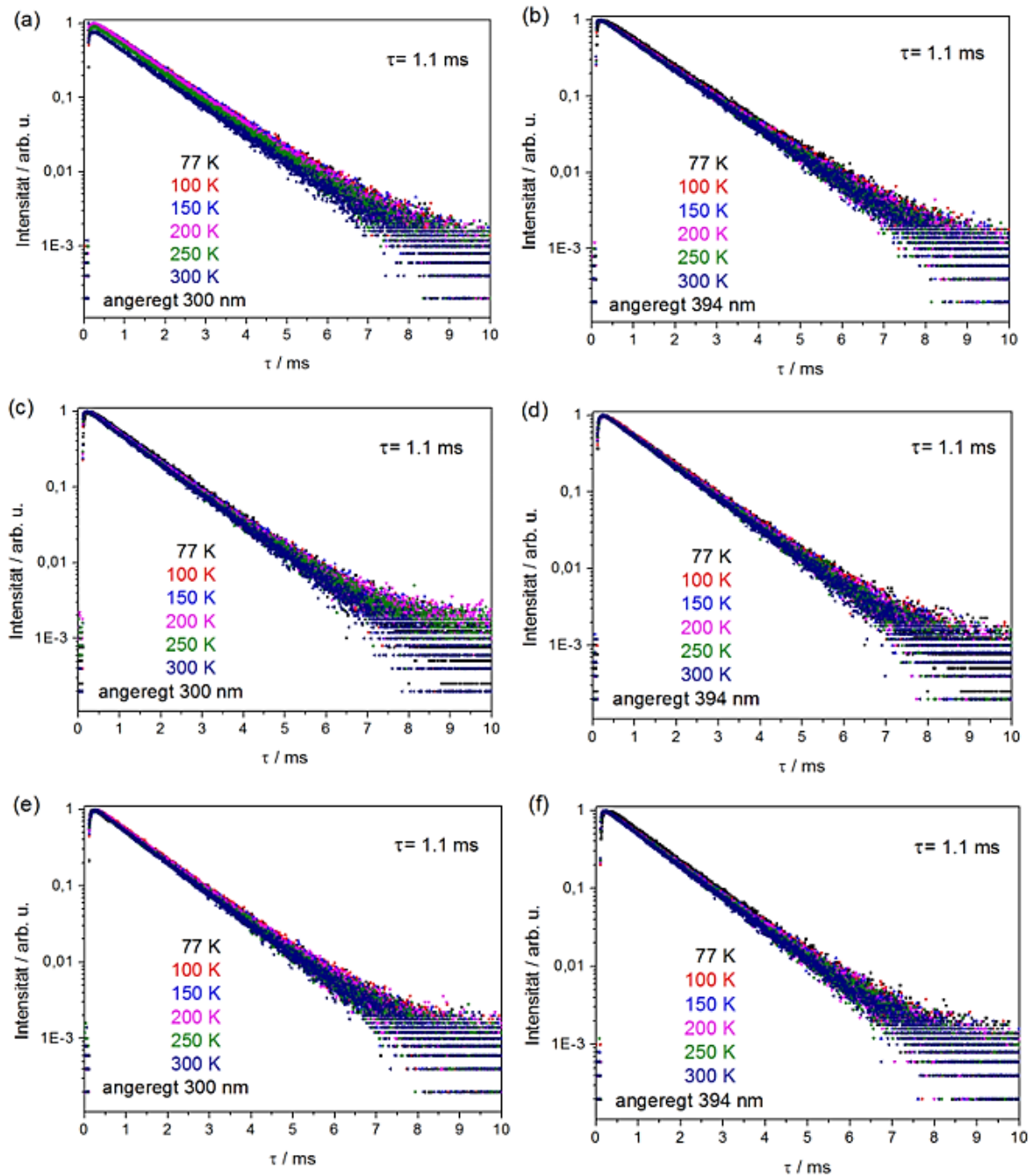


Abbildung 57: Temperaturabhängige Abklingzeiten nach Anregung im CT-Übergang von (a) LGSn: Eu^{3+} 20%, (c) LGHf: Eu^{3+} 20%, (e) LGZr: Eu^{3+} 20% und 4f von (b) LGSn: Eu^{3+} 20%, (d) LGHf: Eu^{3+} 20%, (f) LGZr: Eu^{3+} 20%.

3.3.2.4 Quanteneffizienzen

Um den Zusammenhang der Eu^{3+} -Konzentration und der Effizienz für Langesite zu untersuchen, wurden Quanteneffizienzmessungen durchgeführt. Die Anregung fand durch eine bei 270 nm (Abbildung 21) und eine bei 385 nm (Abbildung 21) emittierende LED statt.

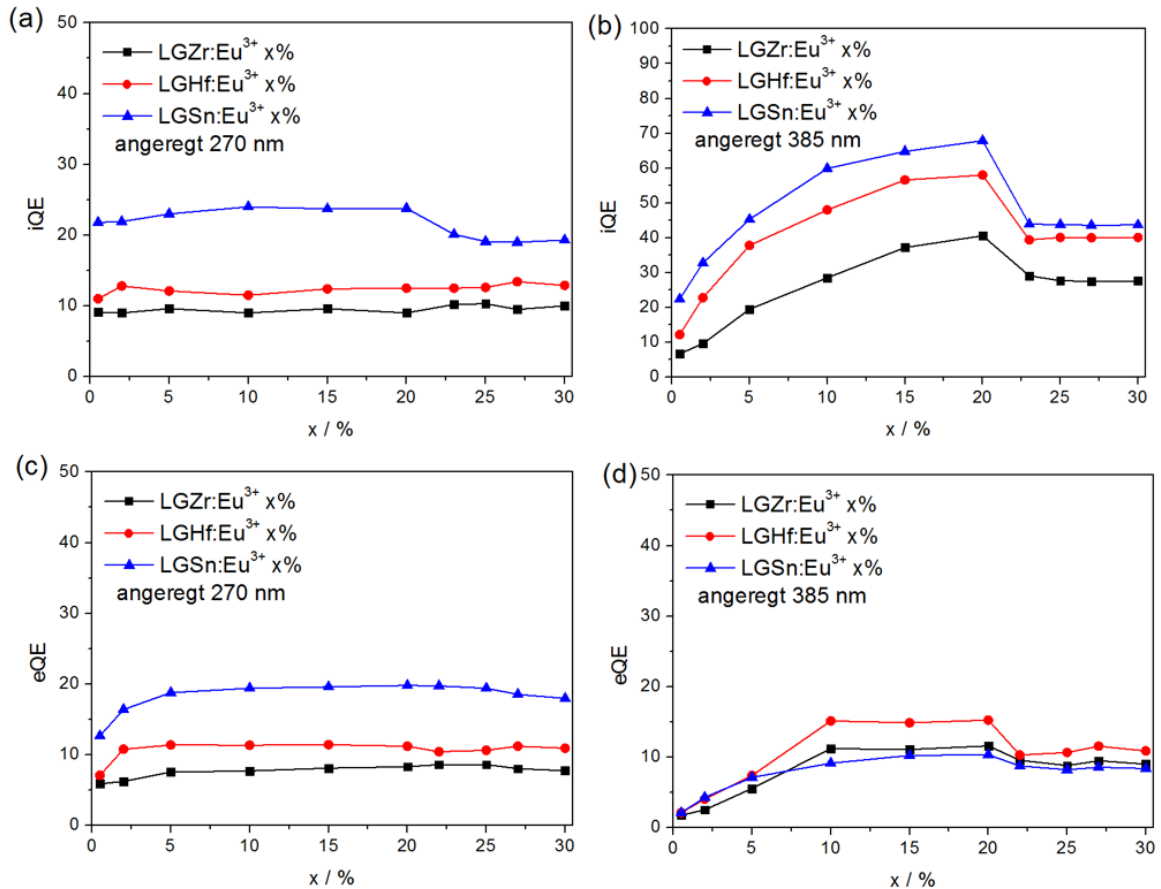


Abbildung 58: Interne und externe Quantenausbeuten von LGSn:Eu x%, LGHf:Eu x% und LGZr:Eu x% angeregt durch 270 nm (a,b) und 385 nm (b, d)

In Abbildung 58 sind die internen und externen QE der Proben LGSn:Eu x%, LGHf:Eu x% und LGZr:Eu x% mit $0,5 \leq x \leq 30$ dargestellt. Dabei ist iQE definiert als das Verhältnis von absorbierten Photonen und emittierten Photonen, eQE durch das Verhältnis der eintreffenden Photonen und emittierten Photonen, wodurch folgt $\text{iQE} > \text{eQE}$.⁵⁸ Nach der Anregung im LMCT-Bereich wurden maximale interne Quanteneffizienzen von 24% (LGSn:Eu 20%), 13% (LGHf:Eu 20%) und 9% (LGZr:Eu 20%) erhalten (Abbildung 58 a). Die Auswertung der externen QE ergab Werte von 20% für LGSn:Eu 20%, 9% für LGHf:Eu 20% und 8% für LGZr:Eu 20%. Diese Reihenfolge spiegelt die Ausprägung der LMCT-Übergänge in den zuvor gemessenen Anregungsspektren wider (Abbildung 54). Die internen und externen Effizienzen weisen eine nur geringe Abhängigkeit mit den Aktivator-

konzentrationen auf. Im Gegensatz dazu zeigen die nach Anregung mit $\lambda = 385$ nm erhaltenen iQE- und eQE-Werte einen Zusammenhang mit den Eu^{3+} -Konzentrationen (Abbildung 58 b und d). Mit steigendem Europiumgehalt wurden höhere QE ermittelt. Bei Konzentrationen oberhalb 20% manifestierte sich erneut das Vorhandensein der Nebenphasen in deutlichen Einbrüchen der Effizienzen. Somit konnte im Bereich $x \leq 20\%$ kein Konzentrationsquenching beobachtet werden. Die maximalen interne Quanteneffizienzen betrugen 68% ($\text{LGSn:Eu}^{3+} 20\%$), 58% ($\text{LGHf:Eu}^{3+} 20\%$) und 41% ($\text{LGZr:Eu}^{3+} 20\%$), sowie die maximale externe QE 10% ($\text{LGSn:Eu}^{3+} 20\%$), 15% ($\text{LGHf:Eu}^{3+} 20\%$) und 12% ($\text{LGZr:Eu}^{3+} 20\%$). Die Effizienzverringerungen der Werte der externen QE bei 385 nm im Vergleich zu den iQE-Werten kann mit der geringeren Breite der 4f-4f-Absorptionspeaks erklärt werden. Aufgrund des geringen Überlapps der LED-Emission mit den Absorptionen können nicht alle eintreffenden Chip-Photonen von den Proben absorbiert werden, wodurch niedrigere eQE-Werte erhalten werden.

Zusammenfassend besitzt $\text{LGSn:Eu}^{3+} 20\%$ die besten Quanteneffizienzen, gefolgt von $\text{LGHf:Eu} 20\%$.

Ein Vergleich der hier diskutierten Quanteneffizienzen mit denen für ungeordnete Langasite zuvor erhaltenen Werten zeigt nahezu eine Verdopplung der iQE- und eQE-Werte bei 270 nm Anregung (Abbildung 40 b und d). Bei Betrachtung der $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Übergänge in den Anregungsspektren der ungeordneten (Abbildung 35) und geordneten Verbindungen (Abbildung 54) wird deutlich, dass die höheren QE-Werte auf ausgeprägtere CT-Übergänge in den geordneten Langasiten zurückzuführen ist. Eine Gemeinsamkeit sind die weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit und die, im Vergleich zu den 4f-4f-Absorptionen, geringeren Effizienzen. Der Grund hierfür ist vermutlich der bereits frühere diskutierte Mechanismus der nicht-strahlenden Relaxation vom CT- zu den $^7\text{F}_J$ -Energieniveaus (Crossover). Er steht in Konkurrenz mit der roten Emission. Nach der Anregung mit LED-Licht der Wellenlänge 385 nm wiesen LGGe:Eu mit 80% iQE und LGTi:Eu mit 81% die höchsten erreichten Effizienzen auf. Darauf folgte LGSn:Eu mit 68% und LGHf:Eu mit 58% iQE. Somit stellten die Langasite mit ungeordneter Struktur nach 4f-4f-Anregung die effizientere Gruppe von Leuchtstoffen dar.

3.3.2.5 Fertigung und Charakterisierung von LEDs mit Bestimmung des Farbpunkts

Um die spektroskopisch charakterisierten Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}:\text{Eu}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}:\text{Eu}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}:\text{Eu}$ als Leuchtstoffe zu prüfen, wurden sie in bei 395 nm emittierende LEDs verbaut (Abbildung 42). Zwar handelte es sich dabei um eine Anregung durch verbotene 4f-4f-Übergänge, jedoch zeigte diese Anregungswellenlänge dreifach höhere Quanteneffizienzen als die Anregung mittels der erlaubten CT-Übergänge (Kapitel 3.3.2.4). Die Messung der Emissionen der LEDs sind in Abbildung 59 zusammengestellt. Die Spektren weisen zwischen 370 und 440 nm einen „aufgespaltenen“ Emissionspeak auf. Die Einkerbung zwischen 391 und 398 nm entspricht einer Absorption (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) der durch den (InGa)N-Chip emittierten Strahlung. Die Emissionsspektren von $\text{LGSn}:\text{Eu}$, $\text{LGHf}:\text{Eu}$ und $\text{LGZr}:\text{Eu}$ wurden zwischen 576 und 710 nm detektiert und stimmten mit den zuvor spektroskopisch bestimmten überein (Abbildung 50). Somit fungierten die hier untersuchten Langasite als rote LED-Phosphore.

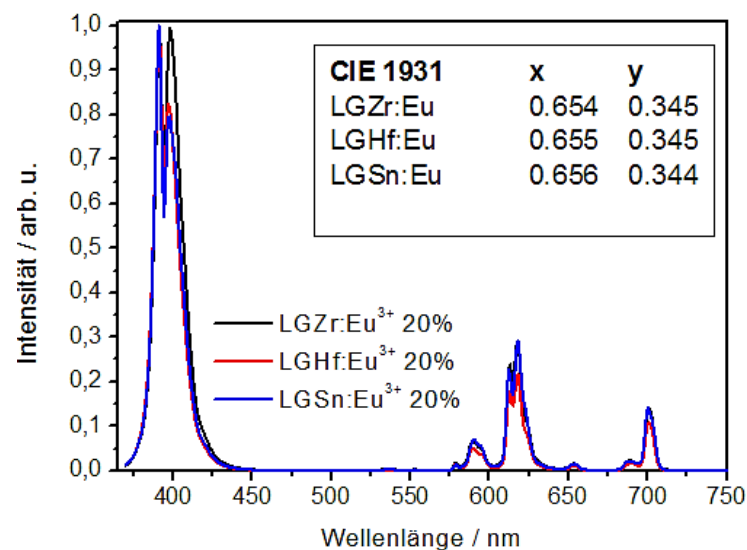


Abbildung 59: Emissionsspektren von $\text{LGSn}:\text{Eu}$ 20%, $\text{LGHf}:\text{Eu}$ 20% und $\text{LGZr}:\text{Eu}$ 20% in einer 395 nm emittierenden LED mit den dazugehörigen Farbpunkten.

Ein Vergleich der drei Verbindungen zeigt nur geringfügige Unterschiede für die integrierten Intensitäten der Emissionen. Sie sind jedoch weitaus geringer als die der LED-Emissionen. Aufgrund dieser schwachen Konversionseffizienz, vermutlich wegen der geringen Überlappung von Emission und Absorption und der Anregung von verbotenen Übergängen, ist davon auszugehen, dass ohne weitere Optimierungen der Phosphorsysteme eine industrielle Anwendung von Langasiten als LED-Phosphore schwierig werden könnte.

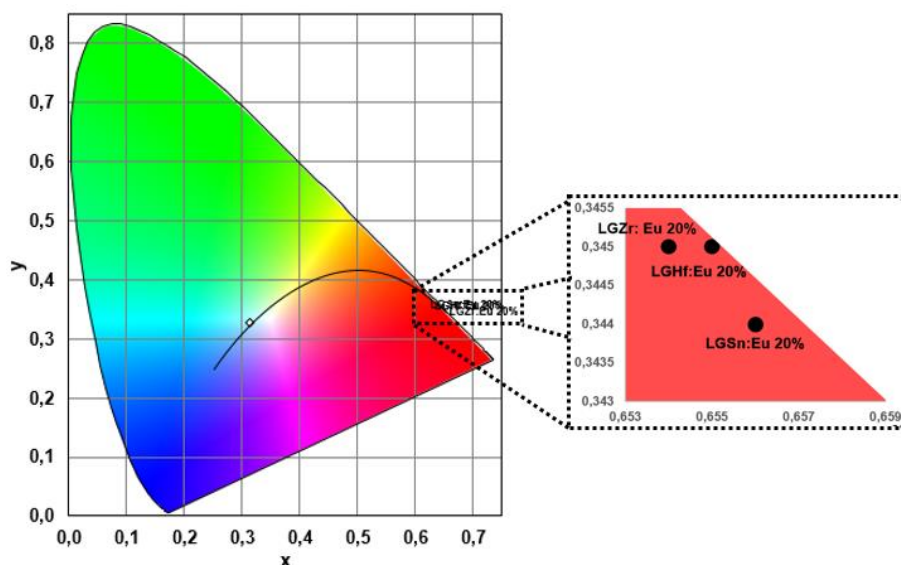


Abbildung 60: CIE 1931-Diagramm mit den markierten Farbpunkten der Eu^{3+} -aktivierten Langasite LGSn, LGHf und LGZr.

Nichtsdestotrotz weisen LGSn:Eu^{3+} 20%, LGHf:Eu^{3+} 20% und LGZr:Eu^{3+} 20% ebenso wie die Langasite mit ungeordneten Strukturen (Abbildung 44) hohe Farbreinheiten auf (Abbildung 59, Abbildung 60), die vergleichbar mit denen kommerziell erhältlicher Phosphore, wie $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$, sind.²¹⁵

3.3.3 Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerung

Mittels Festkörpersynthese gelang es, die Verbindungen von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}$ mit bis zu 20% Eu^{3+} -Substitution auf den La-Atompositionen phasenrein herzustellen. Die polykristallinen Pulver wurden durch diffuse Reflexions-, Anregungs- und Emissionsmessungen charakterisiert. Die Auswertung der Reflexionsspektren der undotierten Verbindungen zeigten Bandlückenenergien von 4,46 eV (LGSn), 4,43 eV (LGHf) und 4,32 eV (LGZr). Die dotierten Verbindungen weisen sowohl in den Reflexions- als auch Anregungsspektren zwischen 250 und 350 nm ausgeprägte $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Charge-Transfer-Banden auf, sowie schmale 4f-4f-Banden zwischen 360 und 600 nm. Dabei manifestiert sich die Variation der Metallatome in den Tetraederzentren in unterschiedlichen Intensitäten und Lagen der CT-Banden. Die 4f-4f-Übergänge der drei Phasen mit geordneten Langasit-Strukturen ähneln sich stark, wobei ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ den intensivsten Übergang darstellt. Daher erfolgte die Anregung für die Emissionsmessungen im CT- (300 nm) und im ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ - (394 nm) Übergang, passend zur Anforderung an n-UV-LED-Leuchtstoffe. Unabhängig von den Anregungswellenlängen wurden Spektren mit den Emissionsübergängen ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ mit

$0 \leq J \leq 4$ zwischen 575 und 715 nm erhalten. Auch weisen diese nur geringfügige Unterschiede in den Intensitäten der Emissionsbanden auf. Dabei ist stets der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang der intensivste (C_2 -Symmetrie des Eu^{3+} -Ions), wodurch die starke rote Emission der Verbindungen resultiert. Die Auswertung Messungen der Emissionen zwischen 77 und 500 K zeigt hingegen unterschiedliches Verhalten. Mit $T_{Q,300}(\text{LGSn:Eu}) \gg 500 \text{ K}$ und $T_{Q,394}(\text{LGSn:Eu } 20\%) > 500 \text{ K}$ zeigt die Sn-haltige Verbindung das temperaturstabilste Emissionsverhalten. $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$ hat die besten Quanteneffizienzen mit 24% (270 nm, CT-Anregung) bzw. 68% (385 nm, 4f-4f-Anregung). Da kein Konzentrationsquenching beobachtet wird, wurden die maximalen QE auch mit den höchsten Eu^{3+} -Gehalten (20%) bei allen untersuchten Verbindungen erreicht. Die temperaturabhängigen Messungen der Abklingzeiten ergaben einen für Eu^{3+} typischen Wert von 1,1 ms, der sich unabhängig von der Wellenlänge der Strahlung, mit der angeregt wurde, und der Art des Langasits erwies. Aufgrund der hohen Quanteneffizienzen wurde jede der Verbindungen mit geordneter Langasit-Struktur in eine bei 395 nm emittierende LED verbaut, um das tatsächliche Potential als LED-Konversionsleuchtstoff zu testen. Die Leuchtstoffe zeigen eine rote Emission mit einer hohen Farbreinheit, die mit kommerziell erhältlichen Phosphoren vergleichbar ist. Da jedoch zu geringe Überlappungen von LED-Emission und Leuchtstoffabsorptionen vorhanden waren, bedarf dieses System weiterer Optimierung, um als Standard-LED-Phosphor in Betracht gezogen zu werden.

3.4 Oxidsulfide $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-x}\text{S}_x\text{:Eu}^{3+}$

3.4.1 Motivation und Stand der Literatur

Die in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beschriebenen Verbindungen, die als ungeordnete und geordnete Langasite bezeichnet werden, weisen u.a. gute Temperaturstabilitäten, hohe Quanteneffizienzen und ausgeprägte Farbreinheiten der roten Eu^{3+} -Emission auf. Beim Applikationstest dieser Leuchtstoffe zeigte sich allerdings, dass nach Anregung mittels LED (395 nm) zu geringe Lichtkonversion durch die Phosphore stattfand, so dass diese nicht kommerziell genutzt werden können. Eine Möglichkeit zur Optimierung der Energiekonversion bestünde in einer breiten Absorption der LED-Strahlung, möglichst durch erlaubte Übergänge. Daher wurde versucht, den in den Emissionsspektren ebenfalls vorhandenen $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Charge-Transfer-Übergang (Maximum bei ca. 300 nm) durch Variation des Wirtsgitters zu längeren Wellenlängen (niedrigeren Energiewerten) zu verschieben. Eine solche Verschiebung kann möglicherweise durch Erhöhung der Kovalenz

des Wirtsgitters oder durch Liganden mit höherer Polarisierbarkeit erreicht werden.^{30, 53} Daher eignet sich vermutlich die (teilweise) Substitution der O^{2-} -Anionen durch S^{2-} , um eine Absorption im violett-blauen Bereich zwischen 390 und 450 nm ($E_{CT} \approx 3,4 - 2,76$ eV) zu erzielen. Nach Stand der Literatur hat $La_2O_2S:Eu^{3+}$ mit $E_{CT} = 3,58$ eV (346 nm) die geringste bekannte Charge-Transfer-Energie, die zur starken roten Emission führt (Abbildung 18).^{133, 191, 223} Für die in den früheren Kapiteln dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sowie für in der Literatur diskutierten Oxidsulfide²⁰³⁻²⁰⁶ wurde ein erhöhtes Maß an Lumineszenzlöschung bei Proben mit vergleichsweise energetisch-niedrigliegenden CT-Übergängen beobachtet. Es sind noch keine Schwefel-haltigen Verbindungen mit Langasitstrukturtyp bekannt,^{224, 225} weshalb keine erprobten Synthesevorschriften verwendet werden konnten. In der Literatur wurden verschiedene Routen veröffentlicht, um polykristalline Oxidsulfide zu synthetisieren. So können sie z.B. aus Metalloxiden und -sulfiden bei hohen Temperaturen in evakuierten Quarzglasampullen²²⁶⁻²²⁹, in H_2S -Atmosphäre unter Verwendung von Oxiden^{226, 239, 231} und mit Hilfe von Flussmitteln²³²⁻²³⁵ hergestellt werden. Deshalb wurden verschiedene Syntheserouten ausprobiert, um $La_3Ga_5MO_{14-x}S_x:Eu$ ($M = Si, Ge, Ti, Sn, Hf, Zr$) zu synthetisieren und anschließend spektroskopisch zu charakterisieren.

3.4.2 Synthese Schwefel-substituierter Langasite

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Synthesen der Schwefel-substituierten $La_3Ga_5MO_{14}$ ($M = Si, Ge, Ti, Sn, Hf, Zr$) zahlreiche Eduktklassen, Schwefelquellen, Synthesebedingungen, Flussmittel, etc. variiert (Abbildung 61). Aufgrund der Fülle an Ergebnissen wird sich im Folgenden auf die vielversprechendste Synthese beschränkt. Dabei handelte es sich um die Festkörpersynthesen mit Metalloxiden und zuvor hergestelltem $LaNH_4(SO_4)_2$ mit Schwefel im Überschuss. $LaNH_4(SO_4)_2$ wurde als Lanthan- und Schwefelquelle eingesetzt, die zugleich als Flussmittel diente.

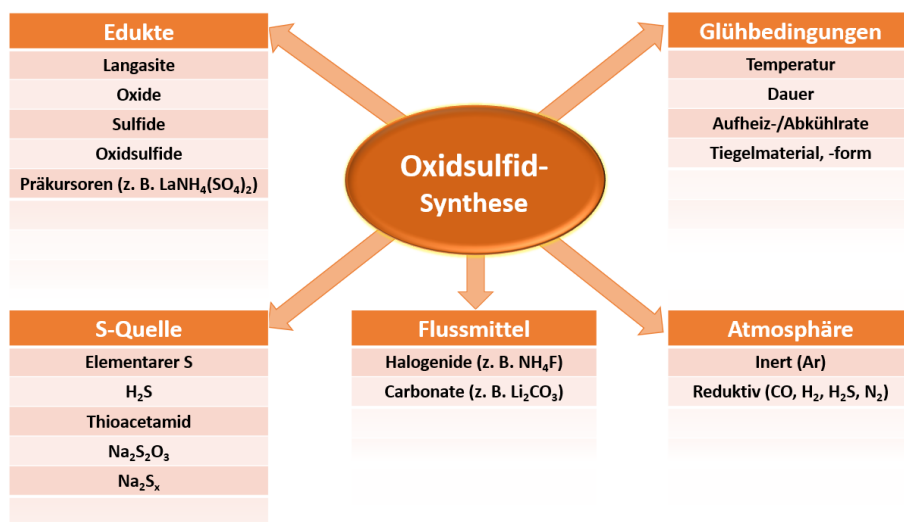
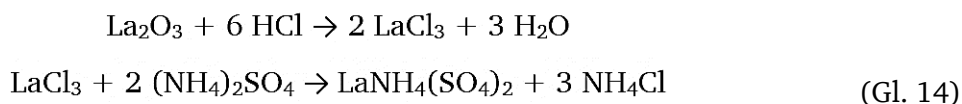


Abbildung 61: Übersicht einiger Parameter, die bei Oxidsulfidsynthesen variiert wurden.

3.4.2.1 Synthese und Untersuchung von $\text{LaNH}_4(\text{SO}_4)_2$

Zur Synthese des Ammoniumlanthansulfats wurde eine Fällungsreaktion verwendet. Dabei wurden die unterschiedlichen Löslichkeiten der Sulfate ausgenutzt. Lanthanoid-Sulfate besitzen niedrigere Wasserlöslichkeiten mit steigender Temperatur, wohingegen andere Sulfate einen inversen Trend vorweisen.^{236, 237} Daher wurden 25 g La_2O_3 mit 20 ml demineralisiertem Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren mit 50 ml 32% Salzsäure gemischt, um wasserlösliches LaCl_3 zu erhalten. Auf 500 ml mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt, wurde diese Lösung unter Sieden tropfenweise mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (55 g in 200 ml demineralisiertem Wasser) versetzt.



Die entstehende Suspension wurde 1 h unter Rühren auf ca. 300 ml eingengt und heiß filtriert. Der Feststoff wurde abschließend mehrmals mit Ethanol gewaschen und drei Stunden bei 150 °C getrocknet. Er wies eine durchsichtig-weiße Färbung auf.

Um die Phasenreinheit von $\text{LaNH}_4(\text{SO}_4)_2$ zu überprüfen, wurde das Pulver mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. In Abbildung 62 ist das erhaltene Diffraktogramm den Referenzreflexen²³⁸ gegenübergestellt.

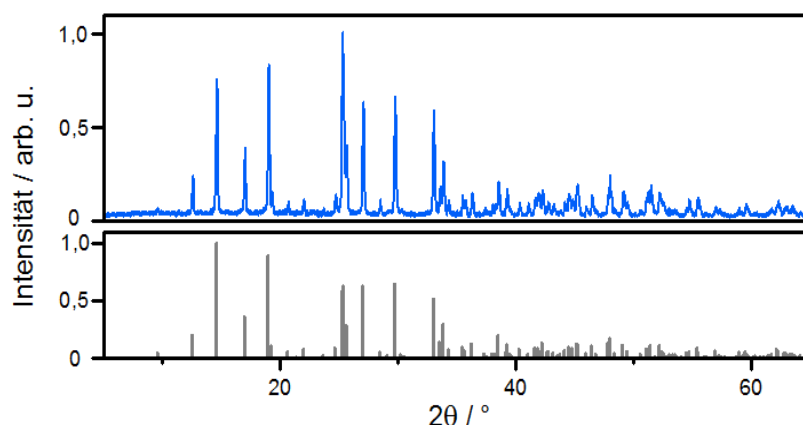


Abbildung 62: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{LaNH}_4(\text{SO}_4)_2$, blau: experimentelle Daten, grau: Referenzdaten²³⁸.

Da keine Fremdreflexe vorhanden waren, konnte das synthetisierte Produkt für die Herstellung von OS-LGM verwendet werden.

3.4.2.2 Versuche zur Synthese von Schwefel-substituierten Langasiten

Für die Umsetzung zu Schwefel-substituierten $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$) wurden Festkörpersynthesen in CO-Atmosphäre durchgeführt. Im nachfolgenden werden die Schwefel-modifizierten Verbindungen mit OS-LGM ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$) bezeichnet. Zwar neigen Ge^{4+} , Ti^{4+} und Sn^{4+} in reduktiven Atmosphären dazu, in niedrigeren Oxidationsstufen vorzuliegen²³, und auch eine Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} wäre denkbar, jedoch wird CO benötigt, um Schwefel vor einer Oxidation bei hohen Temperaturen zu bewahren. Ein schematischer Versuchsaufbau ist in Abbildung 63 zu sehen. Die Probe befindet sich in einem zylinderförmigen Glaskohlenstofftiegel (SIGRADUR®), der wiederum in einer Mischung aus Kohlenstoffgranulat und Kohlenstoffpulver steht. Durch die hohen Reaktionstemperaturen kommt es zu einer teilweisen Verbrennung des Kohlenstoffs zu CO_2 , welches im Gleichgewicht mit CO steht (*Boudouard-Gleichgewicht*).²³ Bei hohen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite von Kohlenstoffmonoxid. Die Umsetzung erfolgt in einem zugedeckten Alsint-Tiegel.

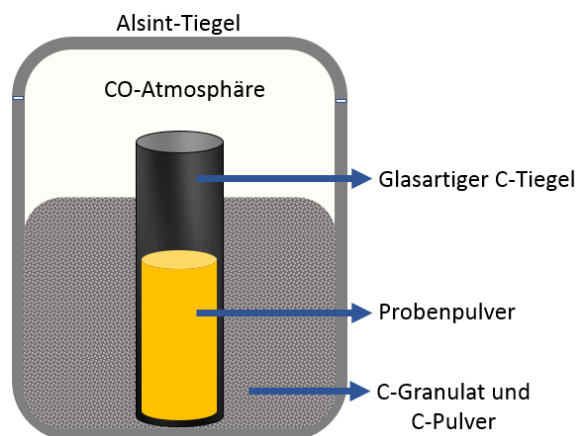
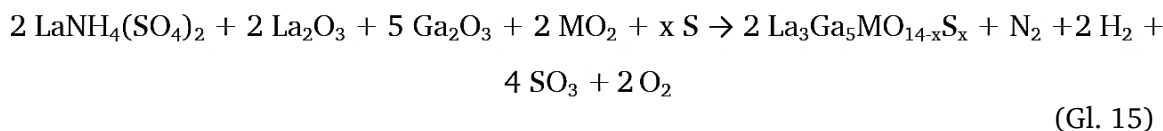


Abbildung 63: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Synthesen schwefelhaltiger Langasite.

Die Metalloxide (La_2O_3 , Eu_2O_3 , Ga_2O_3 , MO_2) sowie das Sulfat wurden gemäß Gl. 15 eingewogen. Für dotierte Zielverbindungen wurde die entsprechende Menge an La_2O_3 durch Eu_2O_3 ersetzt. Elementarer Schwefel wurde im Überschuss (50 Gewichts% des Produkts) hinzugefügt, wobei die gesamte Masse der Reaktionsmischung bei 5 g lag. Die Reinheiten der Edukte sind in Kapitel 2.2.1 aufgeführt, ebenso wie die Parameter der zur Homogenisierung. Die Pulvermischungen wurden mit einer Aufheizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ für sechs Stunden (bzw. 12 h OS-LGZr) bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ geätzt.



Nach der Temperaturbehandlung wurden die Proben in der Reibschale homogenisiert. In Abbildung 64 sind Fotos der erhaltenen Pulver zu sehen. Sie besaßen eine weiche Textur. Bis auf OS-LGGe und OS-LGTi weisen alle Proben eine gelbliche Farbe. Die grauen Pulver sind vermutlich auf eine Reduktion von Ge^{4+} bzw. Ti^{4+} zurückzuführen.

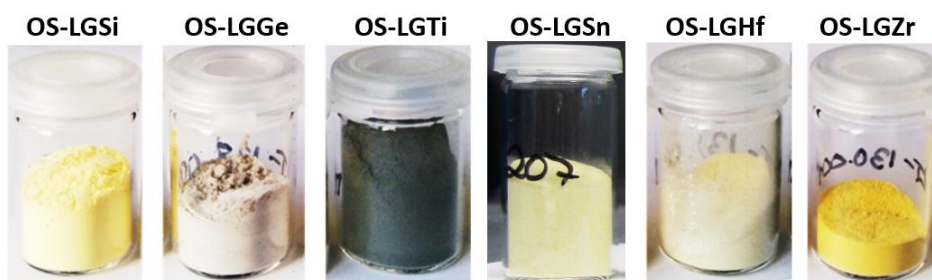


Abbildung 64: Produkte der Umsetzung zu schwefelhaltigen Langasiten

Nach den Umsetzungen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte angefertigt. Die Phasenanalyse zeigte, dass für $M = \text{Si}$ eine Phase mit Langasit-Struktur (OS-LGSi:Eu³⁺ 10%) synthetisiert wurde (Abbildung 65 a). Die Auswertung des Volumens der Elementarzelle ergab $V = 292,47(1) \text{ \AA}^3$ für OS-LGSi:Eu³⁺ 10%. Da dies einer minimalen Vergrößerung des Volumens im Vergleich zu der oxidischen Verbindung entspricht ($V = 292,46(1) \text{ \AA}^3$), ist der tatsächliche Einbau von Schwefel in das Wirtsgitter noch nicht bewiesen. Bei der Umsetzung mit $M = \text{Zr}$ entstanden neben der Phase mit Langasit-Struktur (OS-LGZr:Eu³⁺ 10%) geringe Mengen der Nebenphase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ²³⁹ (Abbildung 65 b). Das Volumen der Elementarzelle zeigt eine geringe Vergrößerung ($V = 305,45(1) \text{ \AA}^3$) im Vergleich zu LGZr:Eu 10% ($V = 305,43(1) \text{ \AA}^3$).

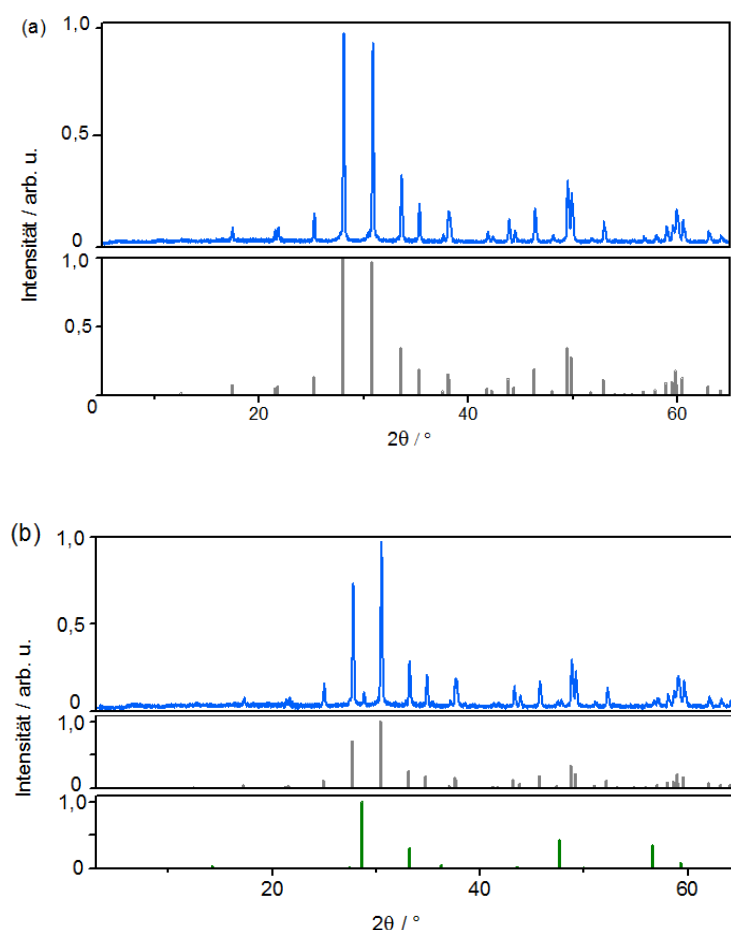


Abbildung 65: Röntgenpulverdiffraktogramme von a) OS-LGSi:Eu 10% (blau) und Referenz (LGSi)¹⁴⁹ (grau), b) OS-LGZr:Eu 10% (blau), Referenz (LGZr)¹⁴⁹ (grau) und Referenz ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)²³⁹ (dunkelgrün).

Somit konnten unter Verwendung S-haltiger Ausgangsstoffe erstmals (fast) phasenreine und Eu³⁺-aktivierte Langasite in CO-Atmosphäre hergestellt werden.

Die Versuche $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-x}\text{S}_x\text{:Eu}$ mit $M = \text{Ge, Ti, Sn und Hf}$ phasenrein zu synthetisieren führten zu keinem ausreichenden Erfolg. Auch unter Einsatz von verschiedenen Edukten, Flussmitteln (u.a. K_2CO_3 , NH_4F , Na_2CO_3 , K_3PO_4) und unter Variation der Syntheseparameter konnten keine phasenreinen Produkte erhalten werden. In Tabelle 20 ist ein Teil in der in den Produkten detektierten Phasen aufgelistet.

Tabelle 20: Synthesversuche zu OS-LGM:Eu 10% ($M = \text{Ge, Ti, Sn, Hf}$).

Langasit	Temp. / °C	Zeit / h	Produkte
OS-LGGe:Eu 10%	1100	6	LaGaO_3 , $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Ga_2O_3
OS-LGGe:Eu 10%	1100	12	LaGaO_3 , Ga_2O_3 , $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$
OS-LGTi:Eu 10%	1100	6	Ga_2O_3 , LaGaO_3 , La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
OS-LGTi:Eu 10%	1100	12	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$, LaGaO_3 , Ga_2O_3 , $\text{La}_{1,67}\text{Ga}_3\text{S}_7$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
OS-LGSn:Eu 10%	1100	6	LaGaO_3 , $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$, Ga_2O_3 , SnO_2
OS-LGSn:Eu 10%	1100	12	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$, $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, LaGaO_3 , SnS_2
OS-LGHf:Eu 10%	1100	6	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, LaGaO_3 , Ga_2O_3
OS-LGHf:Eu 10%	1100	12	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, Ga_2O_3

Zwar wurden OS-LGTi:Eu, OS-LGSn:Eu und OS-LGHf:Eu als Hauptphasen detektiert, jedoch mit einem erheblichen Anteil an Nebenphasen. Auch wies der hohe Untergrund der auf eine geringe Kristallinität der Proben hin. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnisse waren schlecht und die Reflexe waren breit. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich OS-LGSi:Eu und OS-LGZr:Eu weitergehend charakterisiert.

3.4.2.3 Spektroskopische Untersuchung von schwefelhaltigen Langasiten inklusive rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und Bestimmung des Schwefelgehalts durch energiedispersive Röntgenspektroskopie

OS-LGSi und OS-LGZr wurden jeweils mit einer 365 nm und 405 nm emittierenden Lampe bestrahlt (Abbildung 66). OS-LGSi:Eu 10% zeigt nach Anregung mit $\lambda = 365$ nm eine leichte rote Emission, ebenso wie OS-LGZr:Eu 10%. Jedoch konnten bei der zirkoniumhaltigen Probe auch einige Punkte mit einer bläulichen Emission beobachtet werden. Diese Partikel entsprachen vermutlich dem mittels Röntgenpulverdiffraktometrie detektierten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Abbildung 65 b).

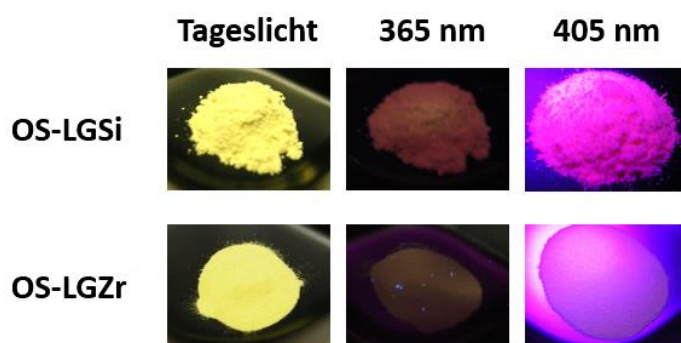


Abbildung 66: OS-LGSi:Eu 10% und OS-LGZr:Eu 10% bei Tageslicht, bei Bestrahlen mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen (365 nm, 405 nm).

Bei der Beleuchtung mit einer bei 405 nm emittierenden LED-Lampe weisen beide Verbindungen ein rosafarbenes Erscheinungsbild auf. Diese resultiert aus der leicht roten Emission der Proben gemischt mit der violetten Lampenemission. Somit konvertieren beide schwefelhaltigen Verbindungen einen Teil der eingestrahnten Energie.

Mit Hilfe der Reflexionsspektren von undotierten und mit 10% Eu^{3+} -aktivierten OS-LGSi und OS-LGZr konnte das Absorptionsverhalten analysiert werden. In Abbildung 67 sind die Spektren im Vergleich mit denen der oxidischen Langasite gezeigt, was es erlaubt, Rückschlüsse auf Veränderungen zu ziehen. Beim Vergleich der Verbindungen mit undotiertem Gitter sieht man deutliche Unterschiede im Absorptionsverhalten. Zum einen sind die breitbandigen Absorptionen¹⁸⁶ von OS-LGSi und OS-LGZr hin zu größeren Wellenlängen verschoben, was auf eine Veränderung im Gitter hinweist und zum anderen erhöht sich im Fall von OS-LGZr die Nettoabsorption zwischen 400 und 800 nm. Verantwortlich hierfür könnte eine stärkere Streuung an den Pulverpartikeln oder die leichte Graufärbung des Zr-Materials sein. Zwischen 420 und 470 nm zeigen sich außerdem bei der Messung von OS-LGZr Apparatur-bedingte Messartefakte.

Wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben wurden nach Dorenbos^{133, 188} mit Hilfe der Reflexionsspektren die Bandlückenenergien E_{BG} abgeschätzt. Diese betrugen für die polykristallinen Pulver 3,69 eV (OS-LGSi) und 3,61 eV (OS-LGZr). In beiden Fällen sank somit die Energie der Bandlücke um 0,82 eV. Dieses Phänomen könnte durch den Einbau von Schwefel auf die Sauerstoffstellen zu erklären sein.

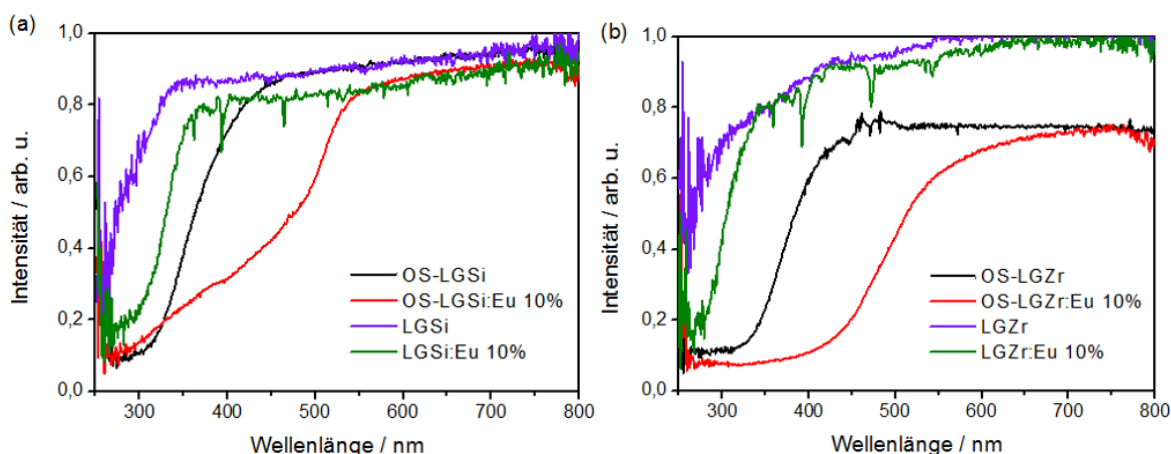


Abbildung 67: Reflexionsspektren von undotierten OS-LGSi, OS-LGZr, LGSi und LGZr sowie mit 10% Eu^{3+} aktivierten OS-LGSi, OS-LGZr, LGSi und LGZr.

Ein Vergleich der dotierten Proben OS-LGSi:Eu und OS-LGZr:Eu mit den oxidischen Langasiten zeigt noch größere Variationen des Absorptionsverhaltens. Beide modifizierten Verbindungen weisen breitere und rotverschobene Banden auf. Diese zusätzlichen Absorptionen zwischen 350 und 550 nm werden eventuell durch in einen $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Charge-Transfer-Übergang verursacht. Es wurden keine 4f-4f-Absorptionen zwischen 350 und 650 nm detektiert.

Zur tiefergehenden spektroskopischen Analyse wurden ebenfalls das Anregungs- und Emissionsverhalten der als OS-LGM bezeichneten Proben untersucht. In Abbildung 68 sind die erhaltenen Spektren zusammen mit denen der oxidischen Verbindungen zu sehen. Die Messung der Anregungsspektren erfolgte bei 618 nm im Wellenlängenbereich 250 bis 550 nm, die Emissionsspektren wurden bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 300 nm zwischen 250 und 750 nm aufgenommen. Eine Normierung fand jeweils am intensivsten Übergang statt.

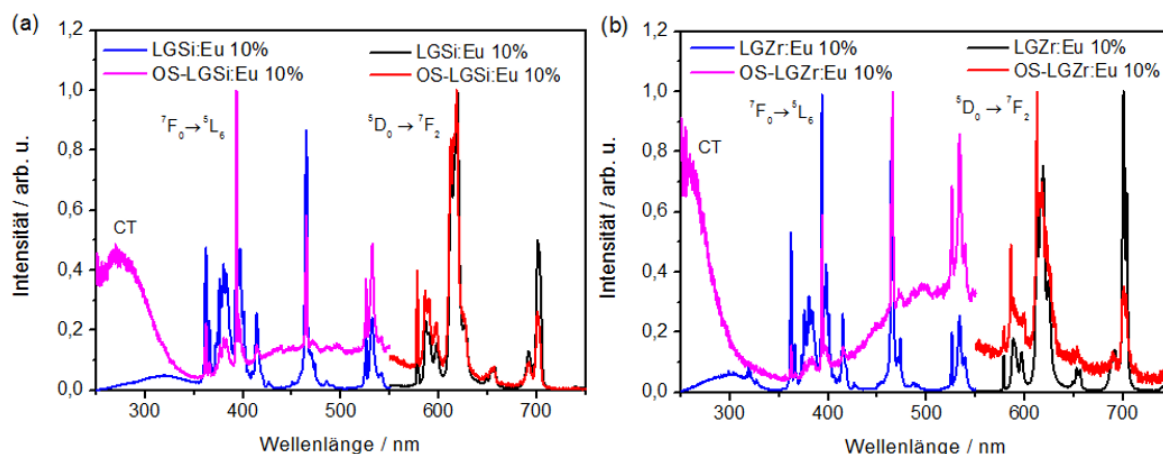


Abbildung 68: Anregungs- und Emissionsspektren gemessen bei Raumtemperatur von a) LGSi:Eu 10% und OS-LGSi:Eu 10% und b) LGZr:Eu 10% und OS-LGZr:Eu 10%.

Der Vergleich der Anregungsspektren von LGSi:Eu 10% und der Schwefel-substituierten Verbindung OS-LGSi:Eu 10% zeigt Unterschiede im Absorptionsverhalten. Zwar ist für OS-LGSi zwischen 250 und 350 nm ein $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -Übergang zu sehen, aber zusätzlich wurde zwischen 350 und 550 nm eine weitere breitbandige Absorption beobachtet. Ihr überlagert sind Linien, die 4f-4f-Übergängen zugeordnet werden. Ein ähnliches Absorptionsverhalten wie das von OS-LGSi:Eu 10% weist OS-LGZr:Eu 10% auf. Die Emissionsspektren der beiden modifizierten Langasite zeigen ausschließlich die Emissionsübergänge von trivalentem Europium. Somit fand durch die Synthese in CO keine Reduktion zu Eu^{2+} statt. Insgesamt weisen die Emissionsspektren von OS-LGSi:Eu und OS-LGZr:Eu geringe Intensitäten auf, was dem visuellen Eindruck (Abbildung 66) bestätigt, und die Anregungsspektren haben geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnisse.

Anhand der durch die Reflexions- und Anregungsmessungen erhaltenen Spektren wurde für OS-LGSi:Eu ein semiquantitatives Konfigurationskoordinationsdiagramm angefertigt (vgl. Abbildung 34 und Abbildung 53). Während die Daten von E_{BG} , E_{CT} und den $4f^n-4f^n$ -Übergängen bekannt waren, wurden die Lage und Stauchung der $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -Parabel geschätzt. Im Vergleich zu O^{2-} hat S^{2-} einen größeren Ionenradius und eine höhere Polarisierbarkeit. Daraus folgen die Verschiebung und Stauchung der CT-Parabel (Abbildung 69). Auf die Konstruktion des Diagramms für OS-LGZr:Eu wurde aufgrund des Vorhandenseins von Nebenphase verzichtet.

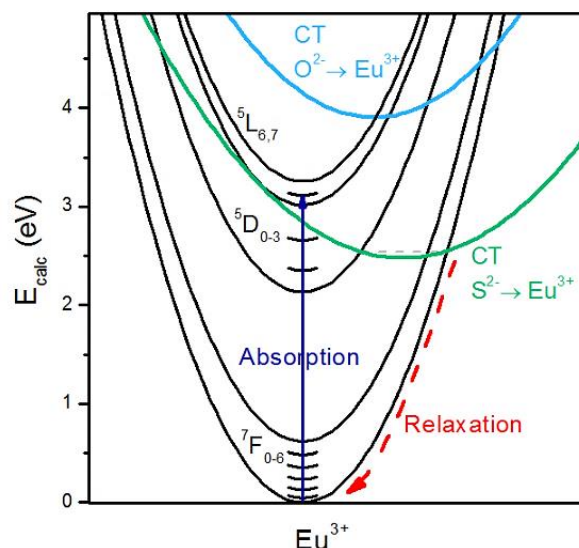


Abbildung 69: Semiquantitative Konfigurationskoordinationsdiagramme von OS-LGSi:Eu.

Mit Hilfe der Visualisierung der einzelnen Energieniveaus können die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften sowie das Quenchingverhalten von OS-LGSi:Eu erklärt werden. Bereits bei LGSi:Eu konnte, vor allem bei höheren Temperaturen, die Lumineszenzlöschung beobachtet werden (Kapitel 3.2.2.2). Verantwortlich dafür ist der Schnittpunkt (resonanter Crossover) des CT-Übergangs mit den ${}^7F_{0-6}$ -Niveaus, wodurch die strahlungsfreie Relaxation in Konkurrenz mit der Emission tritt. Wie in Abbildung 69 zu sehen, befindet sich das $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -CT-Niveau energetisch niedriger als der $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -Übergang und ist nach rechts verschoben, sodass das Minimum der Schnittpunkte mit den ${}^7F_{0-6}$ -Niveaus aufweist. Diese Verhältnisse begünstigen die schnelle strahlungslose Relaxation und somit das Quenchen der Emission. Auch nach Anregung in einen energetisch höher liegenden 4f-Zustand (z.B. 5L_6) tritt wenig Emission auf, da durch eine resonante Kreuzung mit dem $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -CT-Niveau die Relaxation über die CT-Bande in die ${}^7F_{0-6}$ -Niveaus stattfindet.

Neben der Analyse der spektroskopischen Eigenschaften wurden OS-La₃Ga₅SiO₁₄ und OS-La₃Ga₅ZrO₁₄ mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht und der Schwefelgehalt durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmt. In Abbildung 70 sind die erhaltenen Aufnahmen in zwei verschiedenen Auflösungen aufgeführt.

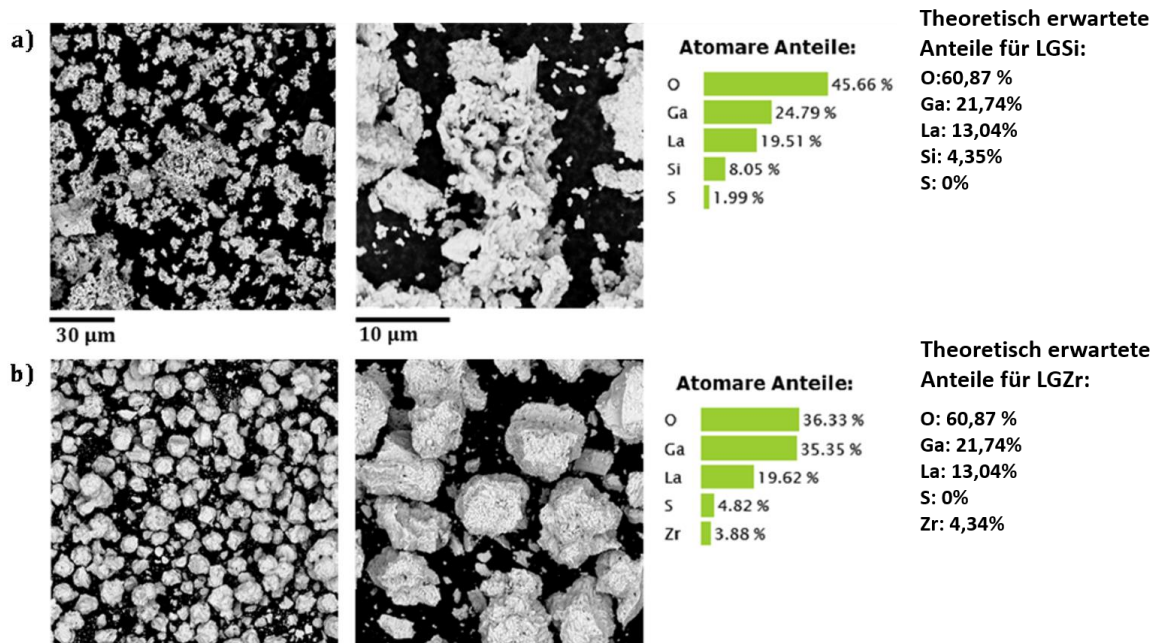


Abbildung 70: REM-Aufnahmen und Zusammensetzung von undotierten a) OS-LGSi und b) OS-LGZr.

Sowohl OS-LGSi als auch OS-LGZr zeigen sehr kleine, rundliche Partikel mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$, die zu größeren Gebilden agglomerierten. Die EDS-Analyse des Pulvers ergab einen Schwefelanteil von 1,99% (OS-LGSi) bzw. 4,82% (OS-LGZr). Da sich das S-Signal bei 2,3 keV befindet, findet auch keine Überlappung mit den Signalen anderer Elemente statt. Somit konnte das Vorhandensein von Schwefel bestätigt werden. Auch die übrigen Elementverteilungen von La, Ga, Si bzw. Zr entsprachen weitgehend denen, die für die Wirtsgitter erwartet werden.

Um die Verteilung von Sauerstoff bzw. Schwefel zu visualisieren, wurden von OS-LGZr Elementverteilungsbilder aufgenommen (Abbildung 71). Beide Bilder weisen eine sehr ähnliches Verteilungsmuster für beide Elementsorten auf. Daraus ließ sich schlussfolgern, dass sich Schwefel homogenverteilt in das Wirtsgitter einbaute.

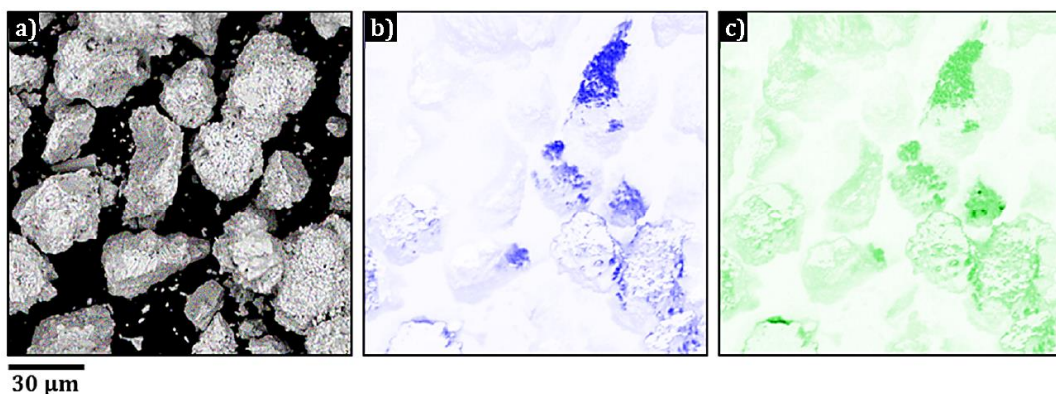


Abbildung 71: a) REM-Aufnahmen von OS-LGZr, b) Elementverteilung von Sauerstoff und c) Schwefel.

3.4.3 Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Mittels Festkörperumsetzung von La_2O_3 , $\text{LaNH}_4(\text{SO}_4)_2$, Ga_2O_3 , SiO_2 bzw. ZrO_2 , Eu_2O_3 und einem Überschuss an elementarem Schwefel ist es gelungen, erstmals (fast) phasenrein $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-x}\text{S}_x\text{:Eu}$ mit $M = \text{Si}, \text{Zr}$ zu synthetisieren. Die genaue Steuerung der Schwefelkonzentration gestaltete sich schwierig. Durch REM- und EDX-Analyse wurden Schwefelgehalte von 1,99% für OS-LGSi und 4,82% für OS-LGZr bestimmt. Diese teilweise Substitution von O^{2-} durch S^{2-} ändert das spektroskopische Verhalten der beiden Verbindungen im Vergleich zu den oxidischen Verbindungen. Nach Anregung im UV- bis violetten Wellenlängenbereich wiesen die beiden modifizierten Eu^{3+} -Langasite lediglich eine sehr schwache rote Emission auf. Auch zeigten die Absorptionsspektren neben dem $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Übergang eine weitere breitbandige Absorption mit einem Maximum bei ca. 435 nm. Diese könnte ihren Ursprung in einem $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Charge-Transfer-Übergang haben. Im Rahmen der Oxidsulfidsynthese wurden die OS-LGM in einer sauerstoffarmen, reduktiven Atmosphäre hergestellt. Somit könnte auch eine die Bildung von Defekten für dieses Absorptionsprofil verantwortlich sein. Kristalldefekte können als Farbzentren zu zusätzlichen Absorptionsbanden führen,^{161, 240, 241} die wiederum die Emission quenchen. Ein ähnlicher Mechanismus ist schematisch in Abbildung 17 zu sehen. Nach der Absorption von Energie gelangen die angeregten Elektronen über energetisch tieferliegender Defekte zum Grundzustand zurück. Es ist auch denkbar, dass in OS-LGSi: Eu und OS-LGZr:Eu sowohl eine $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -CT-Absorptionsbande als auch Farbzentren vorliegen.

Zusammenfassend ist es gelungen, Schwefel-modifizierte Verbindungen $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-x}\text{S}_x\text{:Eu}$ mit $M = \text{Si}, \text{Zr}$ zu synthetisieren. Auch zeigten die Reflexions- bzw. Anregungsspektren Absorptionsbanden im violett-blauen Zielbereich zwischen 390 und 450 nm. Jedoch führte die Anregung in diesem Bereich zu keiner effizienten Emission.

3.5 Oxidnitride $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-1,5x}\text{N}_x\text{:Eu}^{3+}$

3.5.1 Motivation und Stand der Literatur

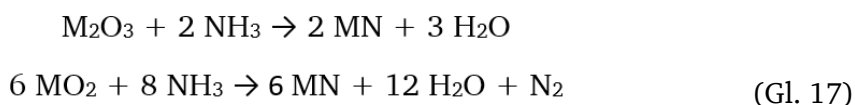
Die Synthese der phasenreinen Verbindungen $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}$, aktiviert mit bis zu 25% trivalentem Europium, führte zu farbreinen rot-emittierenden Leuchtstoffen (Anregung: $\lambda = 394 \text{ nm}$). Allerdings offenbarten LED-Applikationstests Optimierungsbedarf, da wegen der Anregung durch schmalbandige, verbotene 4f-4f-Übergänge die Energiekonversionseffizienz gering ist. Zwischen 250 und 350 nm weisen die untersuchten Phosphore jedoch auch ausgeprägte

$O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -Charge-Transfer-Übergänge auf, weshalb auch eine Anregung über erlaubte quantenmechanische Übergänge möglich sein sollte. Daher wurde versucht, den CT-Übergang durch Variation des Wirtsgitters zu größeren Wellenlängen zu verschieben, um eine Anregung zwischen 390 und 450 nm (3,4 - 2,76 eV) zu ermöglichen. Eine solche Verschiebung kann durch Steigerung der Kovalenz des Wirtsgitters oder durch Liganden mit höherer Polarisierbarkeit erreicht werden.^{30, 53} In Kapitel 3.4 wurde beschrieben wie eine solche CT-Verschiebung mittels Schwefel-substituierter Langasite erreicht wurde. Im Folgenden wird beschrieben, wie durch Substitution von Sauerstoff mit Stickstoff im Wirtsgitter eine Rotverschiebung erreicht werden soll. Es ist bereits bekannt, dass im Vergleich zu oxidischen Phosphoren Nitride und Oxidnitride eine Verschiebung der Absorptionen zu größeren Wellenlängen zeigen.²⁴² In Kapitel 2.1.4.2 wurden einige kommerziell erhältliche nitridische Leuchtstoffe, z.B. $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ (CASN), aufgeführt, die in leuchtstoffkonvertierten, weiß-emittierenden LEDs verwendet werden. Ihre Gemeinsamkeiten sind die Dotierung mit divalentem Europium und die hohen Quanteneffizienzen. Zurzeit werden keine Eu^{3+} -aktivierten (oxid)nitridischen Phosphore zur Erzeugung von weißem LED-Licht verwendet. Eine Literaturrecherche zu Oxidnitriden mit Langasit-Struktur ergab nur eine Verbindung.²²⁴ Käll et al. synthetisierten aus Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 und Nd_2O_3 bei 1550 K in N_2 -Atmosphäre die Verbindung $Nd_3Al_{3,5}Si_{2,5}O_{12,5}N_{1,5}$.¹⁵⁶ In der Literatur wurden einige Syntheserouten veröffentlicht, um polykristalline nitridische bzw. oxidnitridische Leuchtstoffe herzustellen.²⁴² Aufgrund der hohen Stabilitäten der nitridischen Edukte werden dafür hohe Reaktionstemperaturen (1500 bis 2000 °C) benötigt. Diese hohen Energien begünstigen wiederum die Zersetzung der Edukte und Produkte, wodurch unter erhöhtem Druck gearbeitet werden muss.^{59, 243-246} Um mit oxidischen Ausgangsstoffen Oxidnitride zu synthetisieren, können sie zunächst mittels Kohlenstoff reduziert^{108, 247, 248} und anschließend nitridiert werden^{249, 250} (Carbothermal Reduction and Nitridation (CRN) Method).^{251, 252} Zur Nitridierung kann dann N_2 oder NH_3 verwendet werden. Bei Verwendung von Ammoniak wird dieses üblicherweise bei 400 bis 1100 °C mit einem variablen Volumen einige Stunden bis zu Tagen über den Feststoff geleitet.²⁵³ Während dieser sogenannten Ammonolyse dissoziiert ab 500 °C²⁵³ der Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff.



Die Ammonolyse findet an der Festkörperoberfläche statt. Die dort gelegenen Ionen reagieren mit dem zerfallenden Ammoniak.²⁵⁴ Es ist stetiger Gasstrom zum Entfernen des

entstehenden Wassers und zum Zustrom von frischem Ammoniak vonnöten. N^{3-} -Anionen können O^{2-} Ionen substituieren. Die Reaktionsgleichungen der Ammonolyse sind:



Neben dem Gasvolumen, der Reaktionstemperatur und -zeit²⁵³ besitzt die Probenoberfläche einen erheblichen Einfluss auf das Nitridierungsergebnis. Es sollte ein möglichst großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen herrschen, damit ein effizienter Transport von Sauerstoffionen zur Festkörperoberfläche stattfinden kann. Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, sollten idealerweise drei O^{2-} -Ionen durch zwei N^{3-} -Ionen substituiert werden, wobei eine Leerstelle im Anionengitter erzeugt wird.^{255, 256}

3.5.2 Synthese und N-O-Analyse von Stickstoff-substituierten Langasiten

Für die Versuche zur Synthese der stickstoffsubstituierten Verbindungen $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{M}_{14-1,5x}\text{N}_x\text{:Eu}$ 20% (M = Si, Ge, Ti, Sn, Hf, Zr) wurden verschiedene Edukte u. a. Langasite, Oxide, Nitride und Flussmittel sowie weitere Synthesebedingungen (Reaktionstemperatur und -dauer) variiert, wie in Abbildung 72 zu sehen ist.

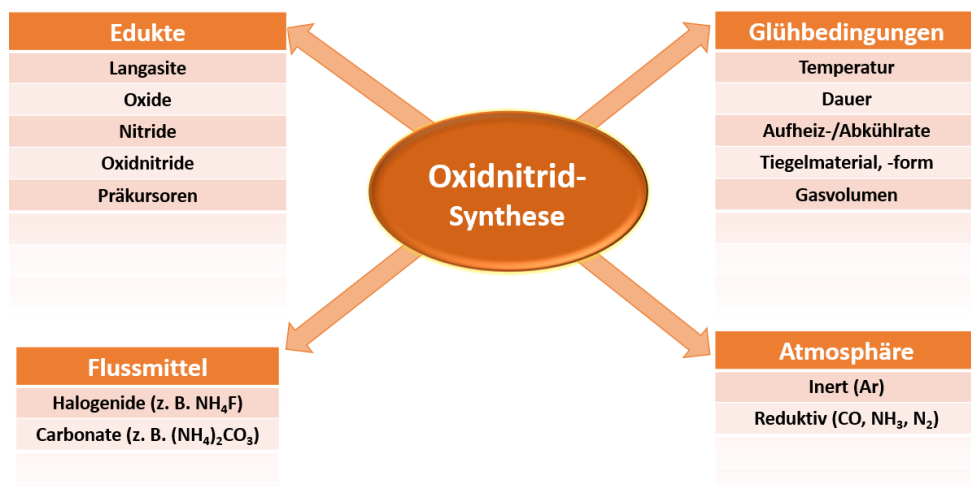


Abbildung 72: Übersicht der Variation bei Oxidnitridsynthesen.

Im Folgenden wird ausschließlich auf die vielversprechendste Syntheseroute eingegangen. Dabei handelt es sich um die Ammonolyse von oxidischen Langasiten. Dafür wurden die pulverförmigen Langasite (jeweils 5 g) in einen offenen Alsint-Tiegel überführt und vier bzw.

acht Stunden bei 850 bis 950 °C in einem Ammoniakstrom (60 bzw. 80 l/h) erhitzt (Tabelle 6). In Abbildung 73 sind Fotos der Produkte für M = Si und Eu-Gehalt von 20% bei Tageslicht und nach Anregung mit einer bei 365 nm emittierenden Lampe zu sehen. Das zuvor weiße bis leicht rosafarbene Pulver zeigt nach der Umsetzung mit NH₃ eine gelbe- orange Körperfarbe, die unabhängig von der Synthesetemperatur ist. Mit zunehmender Temperatur nahm das Quenchen der Emission zu. Ein Produkt (Nummer 2) wies eine vergleichsweise intensivste rote Emission auf, wobei diese jedoch im Vergleich zu reinem LGSi:Eu schwach war.























Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	LGSi:Eu
Temperatur / °C	850	850	850	900	900	900	900	950	950	950	
Zeit / h	4	4	8	4	4	8	8	4	4	8	
Gasvolumen / l	60	80	80	60	80	60	80	60	80	60	
Tageslicht											
365 nm											

Abbildung 73: Produkte der Ammonolyse von LGSi:Eu 20% (Nummer 1-10) mit Bedingungen, Fotos bei Tageslicht und nach Anregung mit einer bei 365 nm emittierenden Lampe, rechts: Reaktionsvergleichsprobe ohne Ammonolyse.

Nach der Ammonolyse von LGGe:Eu (Abbildung 74 a) und LGTi:Eu (Abbildung 74 b) konnten unter folgenden Synthesebedingungen phasenreine ON-Proben hergestellt werden: LGGe:Eu (Nr. 1) wurde bei 850 °C für acht Stunden mit 60 l/h NH₃ umgesetzt. Es weist eine sandähnliche Körperfarbe auf. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur trat eine Vergrauung der Pulver ein (Probe 2 und 3), was vermutlich auf die Reduktion von Ge⁴⁺ zurückzuführen ist. Auch zeigten diese Proben einen erheblichen Anteil an Nebenphasen, wodurch die schon ohnehin schwache rote Emission vollständig gelöscht wurde. Die in Abbildung 74 und Abbildung 75 blau gekennzeichneten Produkte konnten nicht phasenrein synthetisiert werden.



















(a) Nr.	1	2	3	(b) Nr.	1	2	3	(c) Nr.	1	2	3
Temperatur / °C	850	900	950	Temperatur / °C	850	900	950	Temperatur / °C	850	900	950
Zeit / h	8	8	8	Zeit / h	4	4	8	Zeit / h	4	4	8
Gasvolumen / l	60	60	60	Gasvolumen / l	60	80	80	Gasvolumen / l	60	80	80
Tageslicht				Tageslicht				Tageslicht			
365 nm				365 nm				365 nm			

Abbildung 74: Produkte der Ammonolyse von a) LGGe:Eu 20%, b) LGTi:Eu 20% und c) LGGe:Eu 20% mit Bedingungen, Fotos bei Tageslicht und nach Anregung mit einer bei 365 nm emittierenden Lampe.

Im Gegensatz zu ON-LGGe:Eu³⁺ 20% wiesen die gelb-orangen Proben von ON-LGTi:Eu (Nr. 1, 2, Abbildung 74 a und b) eine deutliche rote Emission auf. Ab einer Ammonolyse-temperatur von 950 °C (Probe 3, Abbildung 74 b) konnten keine phasenreinen, lumineszierenden Langasite mehr erhalten werden. Abbildung 74 c zeigt eine Auswahl der erhaltenen ON-LGSn:Eu-Produkte. Trotz Variation der Reaktionsparameter bei der Ammonolyse und auch bei anderen Syntheseversuchen z.B. nitridischen Edukten in N₂-, CO- oder Ar-Atmosphäre konnten keine phasenreinen Produkte hergestellt werden.

Die Produkte der Nitridierungen von LGHf:Eu und LGZr:Eu sind in Abbildung 75 gezeigt. Die Verbindungen weisen ähnliche Körperfarben wie die der zuvor diskutierten Proben auf. Die schwachen Emissionen wurden bei hohen Reaktionsdauern und -temperaturen zunehmend gequenchst.

















(a) Nr.	1	2	3	(b) Nr.	1	2	3	4	5
Temperatur / °C	900	950	950	Temperatur / °C	850	900	950	950	950
Zeit / h	4	4	8	Zeit / h	4	4	4	4	8
Gasvolumen / l	80	60	80	Gasvolumen / l	60	80	60	80	60
Tageslicht				Tageslicht					
365 nm				365 nm					

Abbildung 75: Produkte der Ammonolyse von a) LGHf:Eu 20% und b) LGZr:Eu 20% mit Bedingungen, Fotos bei Tageslicht und nach Anregung mit einer bei 365 nm emittierenden Lampe.

Mittels Trägergasheiextraktion wurde der Gehalt von Sauerstoff und Stickstoff in den Verbindungen bestimmt. Abbildung 76 zeigt die Werte für die ON-LGSi:Eu-Proben.

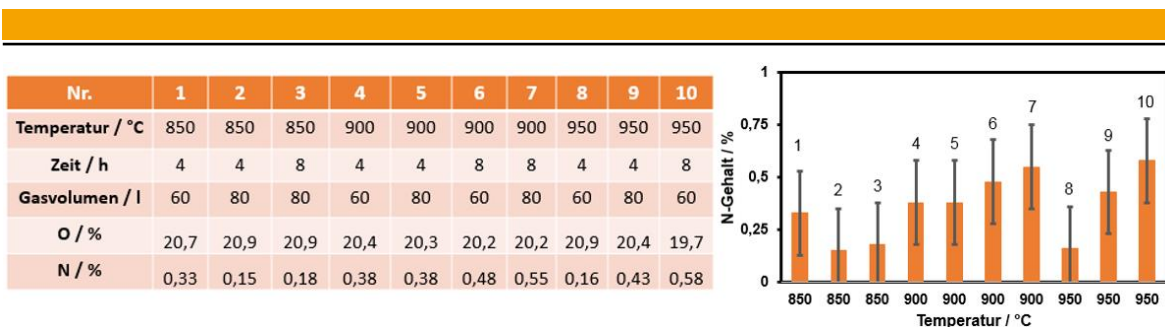


Abbildung 76: Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalt in Massenprozent der ON-LGSi:Eu-Proben.

Dabei ist anzumerken, dass aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts der Produkte die Einwaagen für die Messungen sehr klein gewählt werden mussten. Dadurch erhöhte sich der Fehler der Analyse. Für die O-Massenprozentwerte bedeutet dies eine gerätspezifischen Standardabweichung von 1,5%. Bei vollständiger Sauerstoffbesetzung beträgt der theoretische Gehalt 22% Massenprozent, der gefundene gemittelte Wert ist 20,46%. Der mittlere Stickstoffgehalt betrug 0,36% mit einer Standardabweichung von 0,16%. Wenn man berücksichtigt, dass pro N-Atom 1,5 O-Atome ausgebaut werden, und das für rein oxidische Proben ein N-Gehalt von 0% gefunden wurde, spiegeln diese Werte ein Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis von 1:50. Allerdings kann dieses Verhältnis wegen der hohen Messfehler nur einen Anhaltspunkt geben. Die Probe mit dem höchsten N-Gehalt (Nr. 10) wurde mit der höchsten Temperatur und Reaktionsdauer behandelt. Der N-O-Analyse zufolge kann sie durch das N-O-Verhältnis 1:30 beschrieben werden. Diese Probe zeigt jedoch keine rote Emission.

Die Ergebnisse der N-O-Analysen nach Nitridierungen von LGGe:Eu und LGTi:Eu sind in Abbildung 77 zusammengestellt. Die Bestimmung der Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalte zeigt keinen oder einen vermutlich nur sehr geringen Stickstoffeinbau im N-O-Verhältnis 1:126 für ON-LGGe:Eu 20% bzw. 1:266 für ON-LGTi:Eu 20% (Probe 2).

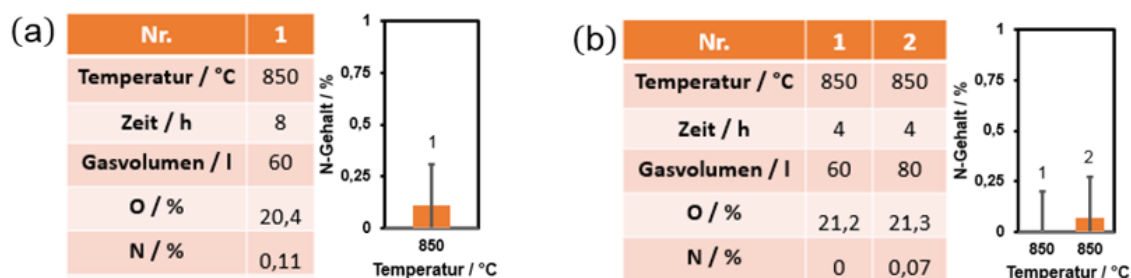


Abbildung 77: Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalt in Massenprozent von a) ON-LGGe:Eu und b) LGTi:Eu

Die Ergebnisse für ON-LGHf:Eu und ON-LGZr:Eu sind in Abbildung 78 erhalten. Für die Probe 3 (Hf-Verbindung) folgt ein N-O-Verhältnis von 1:24 sowie für Probe 2 (Zr-Verbindung) von 1:30.

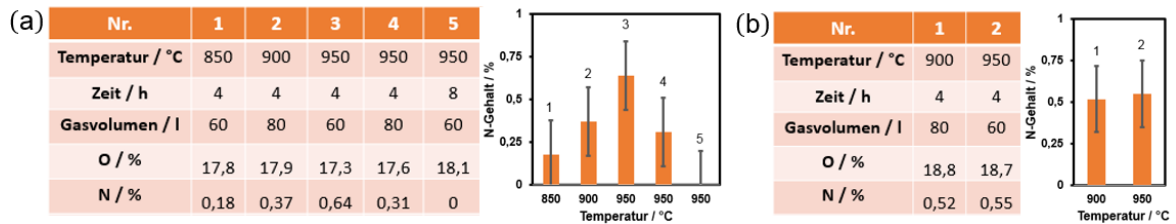


Abbildung 78: Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalt in Massenprozent von a) ON-LGHf:Eu und b) LGZr:Eu.

Zusammenfassend deuten die N-O-Analysen auf das Vorhandensein von Stickstoff in einigen modifizierten Langasit-Proben hin. Jedoch konnte aufgrund der hohen Fehler dieser Messungen keine Rückschlüsse auf die tatsächlichen Mengen gezogen werden.

3.5.3 Charakterisierung der stickstoffsubstituierten Langasite

Zur Überprüfung der Phasenreinheiten wurden Röntgenpulverdiffraktogramme angefertigt. Dafür wurden die pulverförmigen Produkte vor den Messungen zunächst homogenisiert. In Abbildung 79 sind die erhaltenen Diffraktogramme mit den dazugehörigen Diffraktogramme der rein oxidischen, mit 20% Europium versetzten Langasite gezeigt. Nach der Ammonolyse besaßen die Verbindungen immer noch das Reflexmuster des Langasit-Strukturtyps.

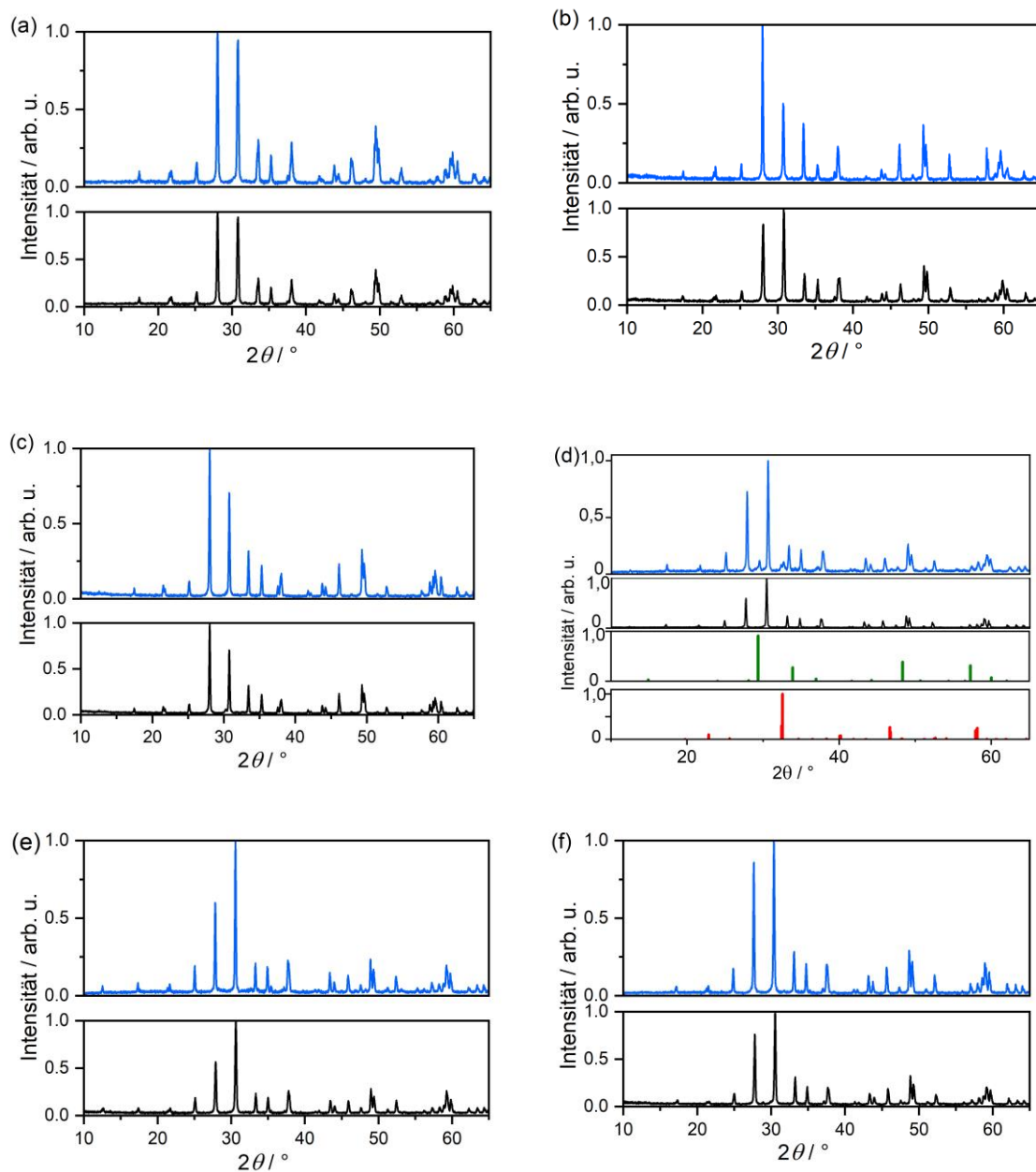


Abbildung 79: Röntgenpulverdiffraktogramme von a) ON-LGSi:Eu 20% (Nr. 2), b) ON-LGGe:Eu 20% (Nr. 1), c) ON-LGTi:Eu (Nr. 2), d) ON-LGSn:Eu 20% (Nr. 2), e) ON-LGHf:Eu 20% (Nr. 1) und f) ON-LGZr:Eu 20% (Nr. 2); blau: Messungen, schwarz: gemessene mit 20% dotierte, rein oxidische Langasite, grün: Reflexlagen von $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ²⁵⁷, rot: Reflexlagen von LaGaO_3 ²⁵⁸.

Bis auf die Umsetzung ON-LGSn:Eu 20% (Abbildung 79 d) konnten in allen Fällen phasenreine Produkte mit Langasit-Struktur erhalten werden. Im Fall der Sn-haltigen Verbindung war trotz Variation der Syntheseparameter stets ein (geringer) Anteil Nebenphasen, $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ und LaGaO_3 , zu detektieren. Aufgrund der Körperfarbe der Pulver und Phasenreinheiten nach der Synthese konnte zwar davon auszugehen sein, dass sich

wahrscheinlich Stickstoff ins Wirtsgitter einbaute, diese Menge jedoch gering ausfiel. Da N^{3-} im Vergleich zu O^{2-} einen größeren Ionenradius¹⁵⁵ besaß, würden sich ansonsten die XRD-Reflexe hin zu kleineren 2θ verschieben.

3.5.4 Spektroskopische Untersuchungen

Zur spektroskopischen Charakterisierung der modifizierten Längsseite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14-1,5x}\text{N}_x\text{:Eu}$ mit $M = \text{Si, Ge, Ti, Sn, Hf}$ und Zr wurden Reflexions-, Anregungs-, und Emissionsspektren aufgenommen. Abbildung 80 zeigt die erhaltenen Reflexionsspektren. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Um einen Vergleich mit den oxidischen Produkten zu ermöglichen, wurde in Abbildung 80 das Reflexionsspektrum von LGSi:Eu eingefügt.

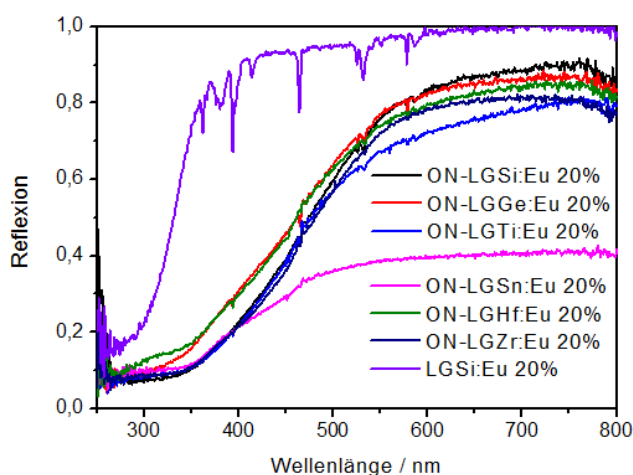


Abbildung 80: Reflexionsspektren von nitridierten Phasen mit Längsseite-Strukturen.

Bis auf ON-LGSn:Eu wiesen alle Reflexionsspektren der Produkte nach Ammonolyse einen ähnlichen Verlauf auf. Zwischen 250 und 580 nm zeigen sie einen breiten Absorptionsbereich. Diese Beobachtung könnte auf einen zusätzlichen Ladungsübertrag, z.B. $\text{N}^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, deuten. Auch verringerten sich die Intensitäten der 4f-4f-Absorptionen im Bereich von 350 bis 650 nm. Lediglich kleine Peaks bei 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 465 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) und oberhalb 525 nm sind sichtbar. Die ON-Längsseite weisen außerdem höhere Absorptionen zwischen 550 und 800 nm auf. Verantwortlich hierfür könnte die Farbe, eine stärkere Streuung an den Partikeln, sowie die Graufärbung durch Reduktion der enthaltenen Metalle sein. Im Folgenden wird auf die Diskussion der Produkte der Synthesen mit Sn-haltigen Substanzen verzichtet.

Die normierten Anregungs- und Emissionsspektren von ON-LGM:Eu mit $M = \text{Si, Ge, Ti, Hf}$ und Zr sind in Abbildung 81 dargestellt. Dabei wurden die Emissionsspektren nach Anregung

bei 300 nm bei Raumtemperatur aufgenommen. Zwischen 250 und ca. 350 nm zeigen die Anregungsspektren der ON-Langasite eine $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -CT-Bande. Zwischen 350 und 550 nm gibt es $4f^n-4f^n$ -Übergänge. Die Anregungsspektren der Ausgangsstoffe (Kapitel 3.2.2.3, 3.3.2.2) weisen ein sehr ähnliches Verhalten auf. Die relativen Intensitäten der CT-Übergänge sind gleich, die Charge-Transfer-Maxima der ON-Spezies fielen jedoch bei deutlich kleineren Wellenlängen auf; im Durchschnitt sind sie um 31 nm verschoben. Dies bedeutet, dass vermutlich der mittlere Abstand der Eu^{3+} -Atome zu den umgebenden Anionen kleiner ist.^{133, 209, 210} Auch erhöhen sich die Intensitäten der ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -Anregungen (465 nm), im Vergleich mit den zuvor intensivsten $4f-4f$ -Übergängen ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) sind sie jetzt stärker. Anders als in den Reflexionsspektren der ON-Produkte (Abbildung 80) zeigen die Anregungsspektren keine zusätzlichen breiten Absorptionsbanden. Lediglich zwischen 430 und 500 nm lassen sich breite Absorptionen erahnen, wobei ON-LGZr:Eu dieses noch am deutlichsten zeigt.

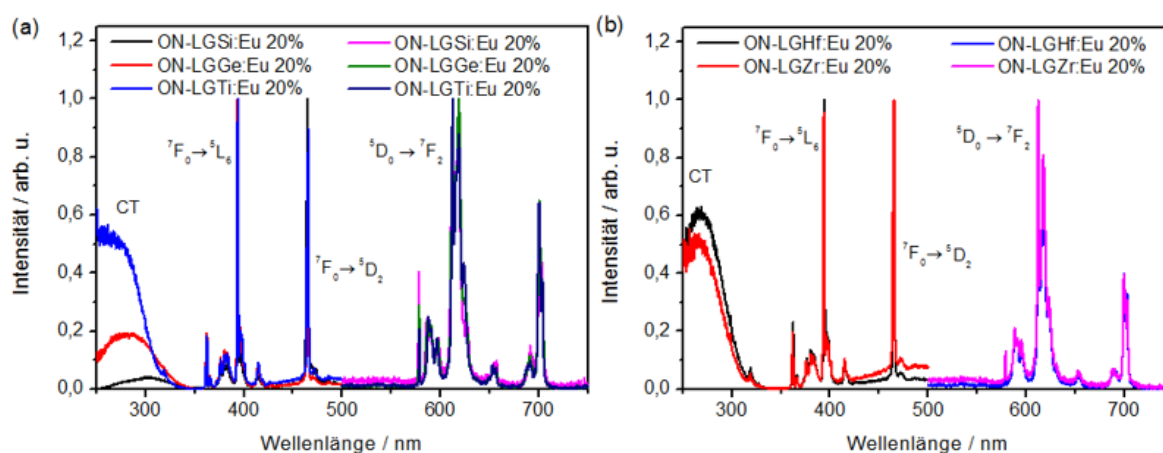


Abbildung 81: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren von a) ON-LGSi:Eu, ON-LGGe:Eu, ON-LGTi:Eu und b) ON-LGHf:Eu, LGZr:Eu.

Die Emissionsspektren der durch Stickstoff modifizierten Langasite in Abbildung 81 a und b zeigen sowohl bezüglich der Aufspaltung als auch bezüglich der relativen Intensitäten wenig Abweichungen verglichen mit den oxidischen Produkten (Abbildung 31, Abbildung 50). Zwischen 575 und 715 nm konnten die Emissionen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ mit $0 \leq J \leq 4$ detektiert werden. Trotz der Nitridierung mit NH_3 fand keine Reduktion der Eu^{3+} -Ionen zu Eu^{2+} statt.

Im Vergleich zu den Schwefel-substituierten Langasiten (Kapitel 3.4) konnten somit durch N-Einbau keine ausgeprägten breitbandigen Anregungsübergänge zwischen 390 und 450 nm generiert werden, die einen Beitrag zur Emission hätten leisten können. Jedoch wiesen die Produkte der ON-Synthesen eine bessere Emissionseffizienz auf, was optisch und anhand des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in den Spektren zu sehen war.

3.5.5 Vergleich der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Durch die Ammonolyse von $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{MO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ 20% mit $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ und Zr gelang es, diese Verbindungen zu modifizieren. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnten die Phasenreinheiten bestätigt werden. Die zuvor weiß-rosafarbenen Pulver wiesen nach der Nitridierung eine gelb-orange Körperfarbe auf. Auch änderte sich das Reflexionsverhalten gegenüber den Ausgangsverbindungen und eine breite Absorptionsbande zwischen 250 und 580 nm trat auf. Durch Bestimmung des Anregungsverhaltens konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Banden nicht zur roten Emission der Produkte beitragen. Es wurden Anregungsspektren mit $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}\text{-CT}$ (250 – 350 nm) und 4f-4f-Übergängen (350 – 500 nm) erhalten, ähnlich wie bei den oxidischen Langasiten. Ebenso weisen die Emissionsspektren die bereits bekannten Aufspaltungen und Intensitäten, typisch für Eu^{3+} , auf. Feststellbar war jedoch ein deutliches Quenching der roten Emission nach der Ammonolyse. Je höher die Reaktionstemperatur und damit vermutlich auch der N-Gehalt, desto schwächer war die Emission. Durch N-O-Analysen wurde versucht, die tatsächlichen Konzentrationen an Stickstoff zu bestimmen. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts der Proben konnte allerdings nur gezeigt werden, dass ein geringer N-Anteil vorhanden war. Wie bei den Oxidsulfiden erfolgten die Synthesen in sauerstoffarmer, reduktiver Atmosphäre. Sicherlich wurden Defekte im Kristallgitter gebildet. Die Substitution von O^{2-} gegen N^{3-} ändert die Ladungsbilanz. Diese Anionenfehlstellen erhöhen die Wahrscheinlichkeit für Quenching. Durch Absorption von Energie gelangen die angeregten Elektronen über energetisch tieferliegende Defekte zum Grundzustand zurück. Dieser Mechanismus liefert eine Erklärung für das beobachtete spektroskopische Verhalten und die gelöschte Emission. Somit konnten zwar vermutlich erstmals Langasite LGSi:Eu , LGGe:Eu , LGTi:Eu , LGHf:Eu und LGZr:Eu mit geringen Mengen an Stickstoff im Wirtsgitter synthetisiert werden, jedoch erfüllten diese Produkte nicht die Anforderungen, die an effiziente Leuchtstoffe gestellt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{TiO}_{14}$ sowie $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SnO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{HfO}_{14}$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{ZrO}_{14}$ mit verschiedenen Eu^{3+} -Gehalten mittels Festkörpersynthese dargestellt. Die diffraktometrischen Untersuchungen bestätigten den Langasit-Strukturtyp sowie Phasenreinheiten der polykristallinen Pulver. Langasite kristallisieren im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P321$ mit einer sogenannten ungeordneten (Si, Ge, Ti) oder geordneten (Sn, Hf, Zr) Struktur, wobei sich diese Bezeichnungen auf die Verteilungen dieser Metallatome beziehen. Durch Auftragung der Volumina der Elementarzellen gegen die Konzentration von Eu wurden die Substitution von La^{3+} durch Eu^{3+} bis zu 25% für LGGe und LGTi oder 20% für die übrigen Phasen bestätigt. Die spektroskopische Untersuchung der Verbindungen lieferte Hinweise auf deren Eigenschaften. Mittels diffuser Reflexions- und Anregungsmessungen konnte das Absorptionsverhalten der Verbindungen aufgeklärt werden. Dabei zeigten sich zwischen 250 und 350 nm breite $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Charge-Transfer-Absorptionsbanden, gefolgt von mehreren schmalen $4f^n-4f^n$ -Übergängen zwischen 360 und 600 nm, wobei kleine Unterschiede in der Lage und Intensität der Charge-Transfer-Übergänge auftraten. Aus den Reflexionsspektren der undotierten Verbindungen konnten Bandlückenenergien von 4,51 eV (LGSi), 4,54 eV LGGe), 4,07 eV (LGTi), 4,46 eV (LGSn), 4,43 eV (LGHf) und 4,32 (LGZr) bestimmt werden. Wegen der ausgeprägten Absorptionen bei 300 nm (CT) und 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) interessierte das Potential der Langasit-Familie als n-UV-Phosphor. Die Aufnahme der Emissionsspektren in den genannten Übergängen wies unabhängig von den Anregungswellenlängen auf Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($0 \leq J \leq 4$) im Bereich von 575 bis 715 nm hin. Die Emissionswellenlängen 618 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) bei LGSi:Eu und LGGe:Eu bzw. 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) bei LGTi:Eu, LGSn:Eu, LGHf:Eu und LGZr:Eu stellten die dominantesten Übergänge dar. Sie sind für die rote Emission verantwortlich. Die Auswertung der temperaturabhängigen Emissionsmessungen (77 - 500 K) wies hingegen auf unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von den Anregungswellenlängen und den Strukturen hin. Mit $T_{\text{Q},300}$ (LGSn:Eu) \gg 500 K und $T_{\text{Q},394}$ (LGSn:Eu 20%) $>$ 500 K zeigte die Sn-haltige Verbindung das temperaturstabilste Emissionsverhalten. Die für das Quenchingverhalten verantwortlichen Schnittpunkte der Charge-Transfer-Übergänge mit den ${}^7\text{F}_J$ -Zuständen wurden mittels semi-quantitativer Konfigurationskoordinationsdiagramme visualisiert und erläutert. Bei der Messung der Quanteneffizienzen wies LGTi:Eu $^{3+}$ 25% den besten iQE-Wert mit 81% bei einer Anregung bei 385 nm auf. LGSn:Eu 20% zeigte den besten iQE-Wert mit 24% nach Anregung im CT-Übergang bei 270 nm. Unabhängig von der Temperatur (77 - 300 K) und der Verbindungen wurden Eu^{3+} -typische Lumineszenzlebensdauern von 1,1 ms erhalten. Aufgrund der guten spektroskopischen Eigenschaften wurden alle untersuchten Vertreter mit Langasit-Struktur

in bei 395 nm emittierende LEDs verbaut, um das tatsächliche Potential als Konversionsleuchtstoff zu testen. Die Emissionsspektren der Leuchtstoffe zeigten rote Emissionen mit hohen Farbreinheiten, die mit kommerziell erhältlichen Phosphoren vergleichbar waren. Da jedoch die Anregung der Phosphore über schmale und nach *Laporte* verbotene $4f^n-4f^n$ -Übergänge stattfindet, besitzen die Phosphore einen zu geringen Überlapp der LED-Emission mit der Leuchtstoffabsorption. Somit bedarf dieses pc-LED-System noch weiterer Optimierung, um kommerziell interessant zu werden.

In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit wurden Versuche beschrieben, den erlaubten $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -Charge-Transfer-Übergang (Maximum bei ca. 300 nm) zu höheren Wellenlängen (390 bis 450 nm, $E_{CT} \approx 3,4 - 2,76$ eV) zu verschieben, um eine breitbandige Absorption der LED-Emission zu ermöglichen. Diese Rotverschiebung kann durch Steigerung der Kovalenz des Wirtsgitters oder durch Liganden mit höherer Polarisierbarkeit erreicht werden. Daher wurde versucht, eine teilweise Substitution der O^{2-} -Anionen durch S^{2-} bzw. N^{3-} zu erreichen. Mittels Festkörperreaktion von La_2O_3 , $LaNH_4(SO_4)_2$, Ga_2O_3 , SiO_2 bzw. ZrO_2 , Eu_2O_3 und einem Überschuss an Schwefel gelang es erstmals, nahezu phasenreine Proben von $La_3Ga_5MO_{14-x}S_x \cdot Eu$ ($M = Si, Zr$) zu synthetisieren. Durch rasterelektronenmikroskopische und EDX-Analysen wurde der Gehalt von Schwefel zu 1,99% (OS-LGSi) bzw. 4,82% (OS-LGZr) bestimmt. Die Modifikationen des Wirtsgitters änderte das spektroskopische Verhalten der beiden Langasite im Vergleich zu den reinen Oxiden. Neben dem $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -Übergang zeigten die Absorptionsspektren einen weiteren breitbandigen Absorptionsübergang mit einem Maximum bei ca. 435 nm, welcher seinen Ursprung in einem $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ -Charge-Transfer-Übergang haben könnte. Die Verbindungen wiesen bei Anregung im UV- bis violetten Wellenlängenbereich eine sehr schwache rote Emission auf, weshalb sie nicht als effiziente Leuchtstoffe verwendet werden können.

Mit Hilfe der Ammonolyse von $La_3Ga_5MO_{14}:Eu^{3+}$ 20% ($M = Si, Ge, Ti, Hf$ und Zr) gelang es außerdem, die Wirtsgitter dieser Langasite auch durch N-Einbau zu modifizieren. Die N-O-Analysen dieser Verbindungen bestätigten den Einbau von Stickstoff. Die Veränderung der Wirtsgitter wurde spektroskopisch sichtbar. So änderte sich das Reflexionsverhalten dieser Proben. Eine breite, von 250 bis 580 nm reichende Absorptionsbande wurde detektiert. Allerdings konnten durch Bestimmung des Anregungsverhaltens gezeigt werden, dass diese Banden nicht zur roten Emission der Produkte beitragen. Generell weisen die ON-Langasite nach der Ammonolyse eine deutliche Emissionslöschung auf. Defekte im Kristallgitter würden das beobachtete Quenchingverhalten erklären. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellten, geringe Mengen an Stickstoff enthaltenden Langasite weisen zwar

eine rotverschobene Absorption auf, erfüllen jedoch nicht die Anforderungen, die an effiziente Leuchtstoffe gestellt werden.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit erstmals Langasite mit hohen Eu^{3+} -Aktivorkonzentrationen hergestellt, spektroskopisch charakterisiert, sowie in LEDs getestet. Die Modifikation der Wirtsgitter durch Schwefel bzw. Stickstoff führte zu einer Rotverschiebung der breitbandigen Absorption. Jedoch zeigten die resultierenden Emissionen keine ausreichende Effizienz, womit die Suche nach einem Eu^{3+} -aktivierten pc-LED-Leuchtstoff weitergeht.

5 Literatur

- (1) D. C. Price, C. X. Chan, H. S. Yoon, E. C. Yang, H. Qiu, A. P. M. Weber, R. Schwacke, J. Gross, N. A. Blouin, C. Lane, A. Reyes-Prieto, D. G. Durnford, J. A. D. Neilson, B. F. Lang, G. Burger, J. M. Steiner, W. Löffelhardt, J. E. Meuser, M. C. Posewitz, S. Ball, M. C. Arias, B. Henrissat, P. M. Coutinho, S. A. Rensing, A. Symeonidi, H. Doddapaneni, B. R. Green, V. D. Rajah, J. Boore, D. Bhattacharya, *Science*, 335, **2012**, 843-847.
- (2) T. W. Engelmann, *Arch. ges. Physiol.*, 30, **1883**, 95-124.
- (3) C. B. van Niel, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 3, **1935**, 138-150.
- (4) A. J. Hoff, J. Deisenhofer, *Phys. Rep.*, 287, **1997**, 1-247.
- (5) J. Frank, W. E. Loomis, *Photosynthesis in Plants, A Monography of the American Society of Plant Physiologists*, The Iowa State College Press, Ames, Iowa, **1949**
- (6) C. P. Whittingham, *Bot. Rev.*, 18, **1952**, 245-290.
- (7) K. Wager-Smith, S. A. Kay, *Nature Genet.*, 26, **2000**, 23-27.
- (8) R. Friedel, P. Israel, *Edison's Electric Light: The art of Invention*, The Johns Hopkins University Press, **2010**.
- (9) General Electric, Erfinder: G. E. Inman, *Electric Discharge Lamp*, United States Patent 2259040, **14.10.1941**.
- (10) A. M. Srivastava, T. J. Sommerer, *Electrochem. Soc. Interface*, 7, **1998**, 28-31.
- (11) N. Zheludev, *Nat. Photonics*, 1, **2007**, 189-192.
- (12) J. Heber, *Nat. Phys.*, 10, **2014**, 791.
- (13) http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-09-368_en.htm, **17.09.2018**.
- (14) M. Singh, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 44, **2016**, 134-145.
- (15) J. E. Murphy, F. Garcia-Santamaria, A. A. Setlur, S. Sista, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 46, **2015**, 927-930.
- (16) E. Wiedemann, J. B. Messerschmidt, *Ann. Phys.*, 34, **1888**, 446-463.
- (17) E. Wiedemann, G. C. Schmidt, *Ann. Phys.*, 54, **1895a**, 604-625.
- (18) E. Newton Harvey, *A History of Luminescence- From the Earliest Times Until 1900*, The American Philosophical Society, Philadelphia, **1957**.
- (19) P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- (20) J. Franck, *Trans. Faraday Soc.*, 21, **1926**, 536-542.
- (21) E. U. Condon, *Phys. Rev.*, 28, **1926**, 1182-1201.
- (22) G.G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. London*, 142, **1852**, 463-562.

-
- (23) A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- (24) P. Dorenbos, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, **2013**, R3001-R3011.
- (25) J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, in: P. Hänninen, H. Härmä (Eds.) *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**.
- (26) O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, **1925**, 459-463.
- (27) C. K. Jørgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.*, **8**, **1964**, 281-290.
- (28) C. K. Jørgensen, *Progr. Inorg. Chem.*, **4**, **1962**, 73-124.
- (29) P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **136**, **2013**, 122-129.
- (30) G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1994**.
- (31) G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.*, **2**, **1963**, 675-686.
- (32) H. E. Hoefdraad, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, **1975**, 1917-1921.
- (33) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2010**.
- (34) J. Stark, *Ann. Phys.*, **348**, **1914**, 965-982.
- (35) K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, L. Viau, P. H. Mutin, A. Vioux, K. Binnemans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, **2010**, 1879-1885.
- (36) K. Binnemans, D. Moors, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 3374-3376.
- (37) K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meerwelt, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, L. Viau, J. Le Bideau, A. Vioux, *Dalton Trans.*, **14**, **2009**, 298-306.
- (38) C. R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, *J. Alloys. Compd.*, **275**, **1998**, 669-676.
- (39) F. Suyter, A. Meijerink, *Chemisch Weekblad*, **98**, **2002**, 12-13.
- (40) C. Görller-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.*, **95**, **1991**, 3099-3106.
- (41) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, **1968**, 2091-2099.
- (42) B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, **1962**, 750-761.
- (43) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, **1962**, 511-520.
- (44) W. C. Nieuwpoort, G. Blasse, *Solid State Commun.*, **4**, **1966**, 227-229.
- (45) G. Blasse, A. Bril, *Philips Res. Repts.*, **21**, **1966**, 368-378.
- (46) W. D Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14**, **1981**, 384-392.
- (47) S. Georgescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, A. M. Chinie, A. Stefan, *Opt. Mater.*, **30**, **2007**, 212-215.
- (48) K.-G. Lee, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun, S.-I. Mho, *Solid State Commun.*, **122**, **2002**, 485-488.

-
- (49) Y. Parganiha, J. Kaur, N. Dubey, V. Dubey, R. Shrivastava, S. J. Dhoble, H. C. Swart, *Ceram. Int.*, **43**, **2017**, 9084-9091.
- (50) V. Dubey, *Superlattices Microstruct.*, **67**, **2014**, 156-171.
- (51) G. Blasse, *Inorg. Chim. Acta*, **142**, **1988**, 153-154.
- (52) R. Skaudzius, A. Katelnikovas, D. Enseling, A. Kareiva, T. Jüstel, *J. Lumin.*, **147**, **2014**, 290-294.
- (53) C. Ronda, *Luminescence. From theory to applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- (54) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, **1953**, 836-850.
- (55) T. Förster, *Ann. Phys.*, **437**, **1948**, 55-75.
- (56) N. C. George, K. A. Denault, R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **43**, **2013**, 481-501.
- (57) H. F. Sijbom, R. Verstraete, J. J. Joos, D. Poelman, P. F. Smet, *Opt. Mater. Express*, **7**, **2017**, 3332-3365.
- (58) T. Q. Khanh, P. Bodrogi, Q. T. Vinh, H. Winkler, *LED Lighting – Technology and Perception*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**.
- (59) N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, **2005**, 211905.
- (60) J. S. Kim, Y. H. Park, S. M. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, *Solid State Commun.*, **133**, **2005**, 445-448.
- (61) J. Schanda, *Colorimetry: Understanding the CIE System*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**.
- (62) P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman, *Materials*, **3**, **2010**, 2834-2883.
- (63) V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, **21**, **2009**, 2077-2084.
- (64) C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, **2003**, 511-516.
- (65) H. H. Shin, J. H. Kim, B. Y. Han, J. S. Yoo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, **2008**, 3524-3526.
- (66) S. M. George, *Chem. Rev.*, **110**, **2010**, 111-131.
- (67) N. Avci, J. Musschoot, P. F. Smet, K. Korthout, A. Avci, C. Detavernier, D. Poelman, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, **2009**, J333-J337.
- (68) A. Lempicki, A. J. Wojtowicz, *J. Lumin.*, **60-61**, **1994**, 942-7.
- (69) P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A.-K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nat. Mater.*, **13**, **2014**, 891-896.
- (70) K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, **2006**, H22-H25.

- (71) https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/ledmat/product/1202975_7550.html, 22.01.2018.
- (72) N. Kimura, K. Sakuma, S. Hirafune, K. Asano, N. Hirotsuki, R.-J. Xie, *Appl. Phys. Lett.*, 90, **2007**, 051109.
- (73) T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 621, 1995, 1380-1384.
- (74) Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. Disalvo, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys Compd.*, 417, **2006**, 273-279.
- (75) P. Pust, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nat. Mater.*, 14, **2015**, 454-458.
- (76) <https://www.lumileds.com/technology/luxeon-technology/phosphor>, 30.01.2018.
- (77) R. Xie, N. Hirotsuki, Y. Li, T. Takeda, *Materials*, 3, **2010**, 3777-3793.
- (78) J. J. Vos, *Color Res. Appl.*, 3, **1978**, 125-128.
- (79) https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/ledmat/product/1202975_7550.html, 23.01.2018.
- (80) <http://www.geradiantred.com/about/>, 23.01.2018.
- (81) H. F. Sijbom, J. J. Joos, L. I. D. J. Martin, K. Van den Eeckhout, D. Poelman, P. F. Smet, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 5, **2016**, R3040-R3048.
- (82) S. Adachi, T. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, 104, **2008**, 023512.
- (83) X.-Y. Sun, Z. He, X. Gu, *J. Photochem. Photobiol. A*, 350, **2018**, 69-74.
- (84) M. Kaneyoshi, Y. Takai, Preparation of complex fluoride and complex fluoride phosphor, US8974696 B2, **2015**.
- (85) X. Li, X. Su, P. Liu, J. Liu, Z. Yao, J. Chen, H. Yao, X. Yu, M. Zhan, *CrystEngComm*, 17, **2015**, 930-936.
- (86) N. Armaroli, V. Balzani, *Energy Environ. Sci.*, 4, **2011**, 3193-3222.
- (87) <http://www.eu-info.de/europa-punkt/politikbereiche/gluehbirnen-verbot>, 16.11.2017.
- (88) <http://www.washingtonpost.com/wp-dyn/content/article/2010/09/07/AR2010090706933.html>, 16.11.2017
- (89) <https://www.dial.de/en/blog/article/efficiency-of-ledsthe-highest-luminous-efficacy-of-a-white-led/>, 11.12.2017.
- (90) M. Born, T. Jüstel, *Chem. Unserer Zeit.*, 40, **2006**, 294-305.
- (91) E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, **2006**.
- (92) S. Grzanka, G. Franssen, G. Targowski, K. Krowicki, T. Suski, R. Czernecki, P. Perlin, M. Leszczynski, *Appl. Phys. Lett.*, 90, **2007**, 103507.

-
- (93) <https://compoundsemiconductor.net/article/94222-are-electron-blocking-layers-always-beneficial.html>, 21.11.2017.
- (94) S. Liu, X. Luo, *LED Packaging for Lighting applications*, 2011, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, **2011**.
- (95) https://www.ledinside.com/outlook/2013/12/sapphire_substrate_to_dominate_led_market_in_2014, 23.11.2017.
- (96) https://web.archive.org/web/20120915034646/http://www.osram-os.de/osram_os/EN/Press/Press_Releases/Company_Information/2012/_documents/OSRAM_PI_Production_GaNonSi_e.pdf, 23.11.2017.
- (97) D. Lu, C. P. Wong, *Materials for Advanced Packaging*, Springer Science + Business Media, LLC, New York, **2009**.
- (98) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* 64, **1994**, 1687-1689.
- (99) Y.-K. Lo, K.-H. Wu, K.-J. Pai, H.-J. Chiu, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 56, 2009, 4862-4871.
- (100) F. Nguyen, *Synth. Mat.*, 122, **2001**, 215-219.
- (101) G. Habers, S. J. Bierhuizen, M. R. Krames, *J. Display Technol.*, 3, **2007**, 98-109.
- (102) S. Muthu, F. J. Schuumans, M. D. Pashley, *Red, green and blue LED based white light generation: issues and control*, Industry Applications Conference, 37th IAS Annual Meeting, **2002**.
- (103) D. Nickerson, *J. Opt. Soc. Am.*, 50, **1960**, 57-69.
- (104) N. Narendran, L. Deng, Color Rendering Properties of LED Light Source, Solid State Lighting II: Proceedings of SPIE, **2002**.
- (105) E. F. Schubert, J. K. Kim, *Science*, 308, **2005**, 1274-1278.
- (106) S. Schmichen, P. Pust, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nachr. Chem.*, 62, **2014**, 874-851.
- (107) S. E. Brinkley, N. Pfaff, K. A. Denault, Z. Zhang, H. T. Hintzen, R. Seshadri, S. Nakamura, S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.*, 99, **2011**, 241106.
- (108) X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, *Appl. Phys. Lett.*, 88, **2006**, 161908.
- (109) P. Zhang, X. Chen, Z. Zhang, M. Fei, L. Chen, *J. Lumin.*, 169, **2016**, 733-738.
- (110) J. H. Chung, J. H. Ryu, *Ceram. Int.*, 38, **2012**, 4601-4606.
- (111) <https://www.yujiintl.com/high-cri-led-lighting>, 30.11.2017.
- (112) M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press Inc., New York, **1969**.
- (113) J. J. Gooley, K. Chamberlain, K. A. Smith, S. B. S. Khalsa, S. M. W. Rajaratnam, E. Van Reen, J. M. Zeitzer, C. A. Czeisler, S. W. Lockley, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 96, **2011**, E463-E472.

- (114) M. Srinagesh, S. Ayesha, N. S. Kumar, *Int. J. Eng. Technol., Manag. Appl. Sci.*, **4**, **2016**, 143-148.
- (115) J. H. Oh, H. Yoo, H. K. Park, Y. R. Do, *Sci. Rep.*, **5**, **2015**, 11325.
- (116) P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, **2005**, 8103-8111.
- (117) M. Mikami, *Opt. Mater.*, **35**, **2013**, 1958-1961.
- (118) S. Poncé, Y. Jia, M. Giantomassi, M. Mikami, X. Gonze, *J. Phys. Chem. C*, **120**, **2016**, 4040–4047.
- (119) S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **71**, **2010**, 1-34.
- (120) Y. H. Liu, L. Chen, X.F. Zhou, R.H. Liu, W.D. Zhuang, *J. Solid State Chem.*, **246**, **2017**, 145-149.
- (121) X. Zhang, C. Zhou, J. Song, L. Zhou, M. Gong, *J. Alloys Compd.*, **592**, **2014**, 283-287.
- (122) R. Pązik, K. Zawisza, A. Watras, K. Maleska-Bagińska, P. Boutinaud, R. Mahiou, P. J. Dereń, *Mater. Res. Bull.*, **48**, **2013**, 337-342.
- (123) C. Zeng, H. Huang, Y. Hu, S. Miao, J. Zhou, *Mater. Res. Bull.*, **76**, **2016**, 62-66.
- (124) Z. Boruc, B. Fetlinski, M. Kaczkana, S. Turczynski, D. Pawlak, M. Malinowski, *J. Alloys Compd.*, **532**, **2012**, 92-97.
- (125) X. Liu, C. Li, Z. Quan, Z. Cheng, J. Lin, *J. Phys. Chem. C*, **111**, **2007**, 16601-16607.
- (126) L. G. Van Uitert, L. F. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **44**, **1966**, 3514-3522.
- (127) D. L. Dexter, J. H. Schulman, *J. Chem. Phys.*, **22**, **1954**, 1063-1070.
- (128) A. Lakshmanan, *Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications*, Nova Science Publishers, Inc, New York, **2008**.
- (129) G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, **46**, **1967**, 2583-2585.
- (130) O. Meza, E. G. Villabona-Leal, L. A. Diaz-Torres, H. Desirena, J. L. Rodríguez-López, E. Pérez, *J. Phys. Chem. A*, **118**, **2014**, 1390–1396.
- (131) E. Nakazawa, *Chem. Phys. Lett.*, **56**, **1978**, 161–163.
- (132) J.L. Ryan, C.K. Jörgensen, *J. Phys. Chem.*, **70**, **1966**, 2845-2857.
- (133) P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **111**, **2005**, 89-104.
- (134) P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, **2003**, 8417–8434.
- (135) R. Reisfeld, C. K. Jörgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1977**.
- (136) G. Blasse, N. Sabbatini, *Mater. Chem. Phys.*, **16**, **1987**, 237-252.
- (137) R. Xu, Y. Xu, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier B. V., Amsterdam, Netherlands, **2017**.
- (138) M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva, *Cent. Eur. J. Chem.*, **10**, **2012**, 380-385.

-
- (139) A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, *J. Phys. Chem. B* 115, **2011**, 1780-1791.
- (140) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg & Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
- (141) <https://tp.dresden-concept.de/userdata/33319c226481b5061e0298cbb58f7596.pdf>, 29.01.**2018**.
- (142) F. Grum, G. W. Luckey, *Appl. Opt.*, 7, **1968**, 2289-2294.
- (143) T. Schüttrigkeit, *Photonik*, 39, **2007**, 76-78.
- (144) <https://lot-qd.de/de/produkte/elektronenmikroskopie/desktop-elektronenmikroskope/product/desktop-rasterelektronenmikroskop-mit-integrierter-edx-analyse/>, 31.01.**2018**.
- (145) H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**.
- (146) E. L. Belokoneva, A. V. Butashin, M. A. Simonov, B. V. Mill, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 255, **1980**, 1099-1104.
- (147) E. L. Belokoneva, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 260, **1981**, 1363-1366.
- (148) E. L. Belokoneva, B.V. Mill, *Crystal chemistry and isomorphism of compounds $A_3BXC_6-xO_{14}$* , Crystal chemical systematics of minerals, ed. V. S. Ursov, Moscow St. Univ., **1985**.
- (149) B. V. Mill, A. V. Butashin, G. G. Khodzhabyan, E. L. Belokoneva, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 264, **1982**, 1385-1389.
- (150) H. Takeda, R. Aoyagi, S. Okamura, T. Shiosaki, *Ferroelectrics*, 295, **2003**, 67-76.
- (151) M. Kitaura, K. Mochizuki, Y. Inabe, M. Itoh, H. Nakagawa, S. Oishi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 69, **2004**, 115120-1-115120-6.
- (152) H. Ohsato, T. Iwataki, H. Morikoshi, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 13, **2012**, 171-176.
- (153) S. Park, D. A. Keszler, *Solid State Sci.*, 4, **2002**, 799-802.
- (154) L. Alyabyeva, V. Burkov, B. Mill, *Opt. Mater.*, 43, **2015**, 55-58.
- (155) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, 32, **1976**, 751-767.
- (156) P. O. Käll, J. Grins, M. Nygren, *Acta Cryst.*, C47, **1991**, 2015-2019.
- (157) B. V. Mill, A. V. Butashin, A. M. Ellern, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.*, 19, **1983** 1715-1717.
- (158) B. V. Mill, E. L. Belokoneva, T. Fukuda, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 43, **1998**, 1168-1175.
- (159) H. Takeda, J. Sato, H. Mrikoshi, T. Kato, K. Shimamura, T. Fukuda, *Mater. Lett.*; 41, **1999**, 104-111.

-
- (160) V. V. Kochurikhin, M. Kutamoriya, K. Shimamura, H. Takagi, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, 181, **1997**, 452-454.
- (161) S. Uda, S. Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada, *J. Cryst. Growth*, 237–239, **2002**, 707–713.
- (162) www.axtal.com/English/Products/PiezoelectricCrystals/LangasiteLGSBlanksWafers/, 19.01.2018.
- (163) <http://www.philaoptics.com/WafersSawLangasite.asp>, 19.01.2018.
- (164) M. Adachi, T. Kimura, W. Miyamoto, Z. Chen, A. Kawabata, *J. Korean Phys. Soc.*, 32, **1998**, S1274-S1277.
- (165) H. Fritze, H. Seh, H. L. Tuller, G. Borchardt, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, **2001**, 1473-1477.
- (166) H. Fritze, H. L. Tuller, H. Seh, G. Borchardt, *Sens. Actuator. B Chem.*, 76, **2001**, 103-107.
- (167) J. A. Thiele, M. Pereire de Cunha, *Sens. Actuator. B Chem.*, 113, **2006**, 816-822.
- (168) D. W. Greve, T.-L. Chin, P. Zheng, P. Ohodnicki, J. Baltrus, I. J. Oppenheim, *Sensors*, 13, **2013**, 6910-6935.
- (169) H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang, *J. Cryst. Growth*, 254, **2003**, 360-367.
- (170) S. Ma, H. Yu, H. Zhang, X. Han, Q. Lu, C. Ma, R. I. Boughton, J. Wang, *Sci. Rep.*, 6, **2016**, 30517-30523.
- (171) A. A. Kaminskii, B. V. Mill, G. G. Khodzhabyan, A. F. Konstantinova, A. I. Okorochkov, I. M. Silvetrova, *Phys. Status Solidi A*, 80, **1983**, 387-398.
- (172) A. A. Kaminskii, B. V. Mill, G. G. Khodzhabyan, A. F. Konstantinova, A. I. Okorochkov, I. M. Silvetrova, *Phys. Status Solidi A*, 80, **1983**, 607-620.
- (173) K. Kopczynski, Z. Mierczyk, S. Kaczmarek, *Opt. Appl.* 26, **1996**, 41-49.
- (174) V. I. Burkov, S. V. Gudenko, L. N. Alyabyeva, *J. Exp. Theor. Phys.*, 119, **2014**, 723-736.
- (175) A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. G. Stefan, L. Gheorghe, A. Achim, F. Voicu, *Romanian J. Phys.*, 58, **2013**, 136-142.
- (176) W. Jia, X. Wang, W. Yen, G. D. Jia, L. Lewis, Phosphorescent compositions, methods of making the compositions, and methods of using the compositions, US20120119143 A1, **2008**.
- (177) S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 3, **2009**, 1379-1382.

-
- (178) S. Georgescu, A. M. Voiculescu, C. Matei, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, *Romanian Rep. Phys.*, 62, **2010**, 128-133.
- (179) S. Georgescu, O. Toma, A. M. Chinie, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Stefan, *Opt. Mater.*, 30, **2008**, 1007-1012.
- (180) S. Georgescu, O. Toma, A. M. Voiculescu, L. Gheorghe, A. Achim, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 6, **2012**, 22-24.
- (181) S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, S. Hau, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 4, **2010**, 1937-1941.
- (182) J. Lu, Z. Mu, D. Zhu, Q. Wang, F. Wu, *J. Lumin.*, 196, **2018**, 50-56.
- (183) A. A. Kaminskii, B. V. Mill, E. L. Belokoneva, G. G. Khodzhabyan, *Inorg. Mater. (USSR)*, 1983, **19**, 1559.
- (184) H. Takeda, T. Kato, V. I. Chani, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Alloys Comp.*, 290, **1999**, 244-249.
- (185) K. Ouzaouit, A. Benlhachemi, S. Villain, A. Essoumhi, H. Benyaich, J.-R. Gavarri, New Method for Preparation of Polycrystalline Langasite for Gas Sensors: Structural Studies. In: Luk'yanchuk I.A., Mezzane D. (eds) Smart Materials for Energy, Communications and Security. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht, **2008**.
- (186) L. Vegard, *Z. Phys.*, 5, **1921**, 17-26.K
- (187) M. Itoh, S. Takagi, M. Kitaura, M. Fujita, N. Endo, *J. Lumin.*, 205, **2007**, 122-123.
- (188) P. Dorenbos, *Chem. Mater.*, 17, **2005**, 6452-6456.
- (189) K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, 163, **1996**, 388-392
- (190) Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, V. Jary, J. Pejchal, Y. Yokota, M. Kikuchi, M. Nikl, A. Yoshikawa, *Opt. Mater.*, 34, **2012**, 1513-1516.
- (191) K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.*, 295, **2015**, 1-45.
- (192) B. T. Stone, V. C. Costa, K. L. Bray, *Chem. Mater.*, 9, **1997**, 2592-2598.
- (193) A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, **1961**, 215-221.
- (194) H. You, M. Nogami, *J. Phys. Chem. B.*, 108, **2004**, 12003-12008.
- (195) F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys. France*, 44, **1983**, 201-206.
- (196) S. Georgescu, O. Toma, A. M. Chinie, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Stefan, *J. Lumin.*, 128, **2008**, 741-743.
- (197) J. E. Lowther, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7, **1974**, 4393-4402.
- (198) R. A. Sá Ferreira, S. S. Nobre, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, L. D. Carlos, O. L. Malta, *J. Lumin.*, 121, **2006**, 561-567.

-
- (199) M. Janulevicius, P. Marmokas, M. Misevicius, J. Grigorjevaite, L. Mikoliunaite, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, *Sci. Rep.*, **2016**, 6:26098.
- (200) V. Lavín, U. R. Rodríguez-Mendoza, I. R. Martín, V. D. Rodríguez, *J. Non-Cryst. Solids*, 319, **2003**, 200-216.
- (201) S. Constantinescu, L. Gheorghe, C. Stoicescu, S. Georgescu, O. Toma, I. Bibicu, *Romanian Rep. Phys.*, 57, **2005**, 249-260.
- (202) S. Georgescu, O. Toma, A. Achim, A. M. Chinie, L. Gheorghe, A. Stefan, *Proc. SPIE*, 6785, **2007**, 678509-1.
- (203) Y. An, G. E. Schramm, M. T Berry, *J. Lumin.*, 97, **2002**, 7-12.
- (204) C. W. Struck, W. H. Fonger, *J. Lumin.*, 1-2, **1970**, 456-469.
- (205) C. W. Struck, W. H. Fonger, *J. Chem. Phys.*, 64, **1976**, 1784-1790.
- (206) W. H. Fonger, C. W. Struck, *J. Chem. Phys.*, 52, **1970**, 6364-6372.
- (207) G. Blasse, *Spectra and Chemical Interactions*, 26, **1976**, 43-79.
- (208) X. Y. Chen, G. K. Liu, *J. Solid State Chem.*, 178, **2005**, 419-428.
- (209) H. E. Hoefdraad, *J. Solid State Chem.*, 15, **1975**, 175-177.
- (210) G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 4, **1972**, 52-54.
- (211) H. Chang, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, T. O. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, **2003**, 3535.
- (212) C. Hang, Z. P. Fen, Z. H. Yang, L. H. Dog, C. Q. Liang, *Chin. Phys. B*, 23, **2014**, 057801
- (213) D. Engelsen, T. G. Ireland, R. Dhillon, G. Fern, P. G. Harris, J. Silver, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 5, **2016**, R59.
- (214) J. Stade, L. Bohatý, M. Hengst, R. B. Heimann, *Cryst. Res. Technol.*, 37, **2002**, 1113.
- (215) P. Du, L. K. Bharat, J. S. Yu, *J. Alloys. Compd.*, 633, **2015**, 37.
- (216) P. A. Tanner, *Chem. Soc. Rev.*, 42, **2013**, 5090.
- (217) R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, *Mol. Phys.*, 102, **2007**, 1319.
- (218) Y. P. Varshni, *Physica*, 34, **1967**, 149.
- (219) K. P. O' Donnell, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 58, **1991**, 2924.
- (220) A. R. Bugos, S. W. Allison, M. R. Gates, *IEEE Proceedings of the Southeastcon'91*, Williamsburg, VA, **1991**, 1148.
- (221) B. Chai, H. Qiu, Y. Y. Ji, J. L. Lefaucheur, *Proc. IEEE Int. Freq. Control Symp.*, Piscataway, 2, **1999**, 821.
- (222) H. K. Kong, J. Y. Wang, H. J. Zhang, J. H. Liu, Y. T. Lin, X. F. Cheng, X. B. Hu, X. G. Xu, Z.S. Shao, M. H. Jiang, *J. Cryst. Growth*, 263, **2004**, 344-347.
- (223) H. Forest, A. Cocco, H. Hersh, *J. Lumin.*, 3, **1970**, 25-36.

-
- (224) B. V. Mill, Y. K. Pisarevsky, *Proc. IEEE Int. Freq. Control. Symp.*, Kansas City, **2000**, 133-144.
- (225) G. M. Kuzmicheva, E. N. Domoroschina, V. B. Rybakow, A. B. Dubovyka, E. A. Tyunina, *J. Cryst. Growth*, 275, **2005**, e715-e719.
- (226) E. E. Ketchen, *Preparation and forming of high-purity cerium oxysulfide. USAEC Rpt. ORNL-TM-2117*, Oak Ridge National Laboratory, **1968**.
- (227) J. A. Cody, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.*, 114, **1995**, 406-412.
- (228) W. J. Zhu, P. H. Hor, *J. Solid Sate Chem.*, 130, **1997**, 319-321.
- (229) I. Ijjaali, C. L. Haynes, A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.*, 172, **2003**, 257-260.
- (230) A. Ishikawa, Y. Yamada, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, *Chem. Mater.*, 15, **2003**, 4442-4446.
- (231) B.-M. Cheng, C.-K. Duan, P. A. Tanner, *Opt. Mater.*, 31, **2009**, 902-904.
- (232) M. R. Royce, A. L. Smith, M. S. Thomson, P. N. Yocom, *Extended Abstract of Electrochem. Soc. Meeting*, **1969**, 201.
- (233) E.-J. Popovici, L. Muresan, A. Hristea-Simoc, E. Indrea, M. Vasilsecu, M. Nazarov, D. Y. Jeon, *Opt. Mater.*, 27, **2004**, 559-565.
- (234) C.-L. Lo, J.-G. Duh, B.-S. Chiuo, C.-C. Peng, L. Ozawa, *Mater. Chem. Phys.*, 71, **2001**, 179-189.
- (235) C. Guo, D. Huang, Q. Su, *Mater. Sci. Eng. B*, 130, **2006**, 189-193.
- (236) A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Anorganische Chemie, Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, Walter de Gruyter, Berlin/Munich/Boston, **2016**
- (237) C. Doelter, *Die Elemente und Verbindungen von: Ti, Zr, Sn, Th, Nb, Ta, N, P, As, Sb, Bi, V und H, Band III, Erste Abteilung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1918**.
- (238) N. L. Sarukhanyan, D. L. Iskahova, V. K. Trunov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 29, **1984**, 261.
- (239) H. J. Deiseroth, Hk. Müller-Buschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 375, **1970**, 152-156.
- (240) N. S. Kozlova, O. A. Busanov, E. V. Zabelina, A. P. Kozlova, M. B. Bykova, *Crystallogr. Rep.*, 61, **2016**, 275-284.
- (241) K. Nassau, *Am. Mineral.*, 63, **1978**, 219-229.
- (242) T. Takeda, R.-J. Xie, T. Suehiro, N. Hirosaki, *Prog. Solid State Chem.*, 51, **2018**, 41-51.
- (243) K. Takahashi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, M. Haarada, K. Yoshimura, Y. Tomomura, *Appl. Phys. Lett.*, 91, **2007**, 091923.

-
- (244) R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitmomo, K. Sakuma, N. Kimura, *Appl. Phys. Lett.*, 84, **2004**, 5404-5406.
- (245) K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203, **2006**, 2712-2717.
- (246) Y. Q. Li, C. M. Fang, G. With, H. T. Hintzen, *J. Solid Sate Chem.*, 177, **2004**, 4687-4694.
- (247) H. Zhang, T. Horikawa, K. Machida, *J. Electrochem. Soc.*, 153, **2006**, H151-H154.
- (248) T. Kurushima, G. Gundiah, Y. Shimomura, M. Mikami, N. Kijima, A. K. Cheetham, *J. Electrochem. Soc.*, 157, **2010**, J64-J68.
- (249) T. Suehiro, N. Hirosaki, R.-J. Xie, M. Mitomo, *Chem. Mater.*, 17, **2005**, 308-314.
- (250) H.-L. Li, R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Yajima, *J. Electrochem. Soc.*, 155, **2008**, J378-J381.
- (251) P. Xianqing, H. Takashi, H. Hiromasa, M. Ken-ichi, *Chem. Lett.*, 35, **2006**, 334-335.
- (252) H. Yurdakul, R. Ceylantekin, S. Turan, *Adv. Appl. Ceram.*, 113, **2014**, 214-222.
- (253) A. Fuertes, *Prog. Solid State Chem.*, 51, **2018**, 63-70.
- (254) C. Reimann, T. Bredow, *J. Mol. Struct.*, 903, **2009**, 89-99.
- (255) F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Interscience, Wiley, New York, North-Holland, Amsterdam, **1964**.
- (256) F. A. Kröger H. J. Vink, *Solid State Phys.*, 3, **1956**, 307-435.
- (257) M. Faucher, P. Caro, *J. Solid State Chem.*, 12, **1975**, 1-11.
- (258) H. Brusset, H. Gillier Pandrand, M. C. Seine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 224, **1969**.

6 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES (A) FLUORESZENZ- UND (B) PHOSPHORESZENZMECHANISMUS IN EINEM KONFIGURATIONSKOORDINATIONS-DIAGRAMM.....	4
ABBILDUNG 2: <i>DIEKE</i> -DIAGRAMM ³¹ ZUR VERANSCHAULICHUNG DER 4F-ENERGIE-NIVEAUS. REPRINTED WITH PERMISSION FROM THE OPTICAL SOCIETY.	7
ABBILDUNG 3: AUFSPALTUNG DER Eu^{3+} -ENERGIE-NIVEAUS MIT ZUGEHÖRIGER GRÖßENORDNUNG.	8
ABBILDUNG 4: DARSTELLUNG DER HELLEMPFINDLICHKEITSKURVE DES MENSCHLICHEN AUGES BEI TAGESLICHT $V(\lambda)$ UND DÄMMERUNG $V'(\lambda)$	11
ABBILDUNG 5: BEISPIEL EINES Eu^{3+} -EMISSIONSSPEKTRUMS MIT DEN ZUGEHÖRIGEN ÜBERGÄNGEN $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0-4$	12
ABBILDUNG 6: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES KRISTALLS MIT KATIONEN (ORANGE) UND ANIONEN (BLAU). BEI ANREGUNG ABSORBIERT DER AKTIVATOR (ROT) ENERGIE, UM SIE DANN ALS EMISSION WIEDER AUSZUSTRAHLEN.	12
ABBILDUNG 7: DARSTELLUNG DES CIE 1931-NORMFARBSYSTEMS. DIE DURCHGEZOGENE LINIE STELLT DIE STRAHLUNGSTEMPERATUR EINES <i>PLANCK</i> 'SCHEN STRAHLERS DAR. AUßERDEM BESITZT DIE GRAFIK EINE MARKIERUNG DES WEIßPUNKTS UND EINIGE WELLENLÄNGENANGABEN.	15
ABBILDUNG 8: A) ANREGUNGS- UND EMISSIONSSPEKTRUM VON $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ UND $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, COPYRIGHT © 2010 BY R. XIE, N. HIROSAKI, Y. LI, T. TAKEDA. ⁷⁷ B) ANREGUNGS- (VIOLETT) UND EMISSIONSSPEKTRUM (PINK) VON $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$, DIE GESTRICHELTE LINIE VERDEUTLICHT DIE AUGENSENSITIVITÄTSKURVE DES MENSCHLICHEN AUGES. ⁷⁸ REPRODUCED WITH PERMISSION FROM NATURE PUBLISHING GROUP 2014. ⁶⁹	18
ABBILDUNG 9: ANREGUNGS- UND EMISSIONSSPEKTRUM VON $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. REPRINTED WITH PERMISSION FROM THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2016. ⁸¹	19
ABBILDUNG 10: ANREGUNGS- UND EMISSIONSSPEKTRUM VON $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Eu}^{3+}$	19
ABBILDUNG 11: BÄNDERMODELL ZUR VERANSCHAULICHUNG DES ELEKTRONEN- UND LÖCHERSTROMS EINER LED A) MIT HOMOSTRUKTUR UND B) MIT ELEKTRONEN-BLOCKIERENDER HETEROSTRUKTUR..	21
ABBILDUNG 12: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER LED MIT VERTIKALEM CHIP-AUFBAU. DIE GRÖßENVERHÄLTNISSE SIND ZUR VERBESSERTEN ÜBERSICHT VEREINHEITLICHT.....	22
ABBILDUNG 13: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER WEIßLICHTERZEUGUNG MITTELS RGB-LEDS MIT DAZUGEHÖRIGEM EMISSIONSSPEKTRUM (OBEN) UND YAG:CE LED MIT DAZUGEHÖRIGEM EMISSIONSSPEKTRUM (UNTEN).	24
ABBILDUNG 14: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER FLUORESZENZLÖSCHUNG, A) STRAHLUNGSLOSER ÜBERGANG DURCH PARABELKREUZUNG, B) QUENCHING ÜBER DIE AUTOIONISATION. DIE GRAU HINTERLEGTE NIVEAUS BEFINDEN SICH IM WIRTS-GITTERMATERIAL UND DIE ORANGEFARBENEN STELLEN DIE ENERGIE-NIVEAUS DES AKTIVATORS DAR.....	26
ABBILDUNG 15: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER THERMISCHEN FLUORESZENZLÖSCHUNG IN EINEM Eu^{3+} -DOTIERTEN WIRTS-MATERIAL.	27
ABBILDUNG 16: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER KREUZRELAXATION VON Tb^{3+}	28

ABBILDUNG 17: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES KONZENTRATIONSQUENCHINGS.	29
ABBILDUNG 18: A) ENERGIELEVELS DIVERGENTER UND TRIVALENTER LANTHANOIDE IN YPO_4 , WOBEI DIE WERTE VON E_{CT} ALS VERTIKALE PFEILE DARGESTELLT SIND. AUßERDEM IST DAS KONFIGURATIONSKOORDINATIONS-DIAGRAMM VON YB^{3+} ABGEBILDET. B) AUFTRAGUNG VON E_{CT} GEGEN E_{EX} FÜR EU^{3+} -DOTIERTE FLUORIDE, OXIDE UND SULFIDE. REPRINTED WITH PERMISSION FROM THE JOURNAL OF LUMINESCENCE. ¹³⁴	31
ABBILDUNG 19: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER KEIMBILDUNG ZWISCHEN ZWEI OXIDISCHEN EDUKTPARTIKELN.....	33
ABBILDUNG 20: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERWENDETEN FLUORESZENZSPEKTROMETERS.	37
ABBILDUNG 21: EMISSIONSSPEKTREN DER LEDS (270 NM, 385 NM).	40
ABBILDUNG 22: SCHEMATISCHER LED-MESSAUFBAU.....	42
ABBILDUNG 23: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER LANGASITSTRUKTUR AM BEISPIEL VON LGSI. WITH PERMISSION OF THE KOREAN INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIAL ENGINEERS (KIEEME). ¹⁵²	45
ABBILDUNG 24: ÜBERSICHT DER SPEKTROSKOPISCHEN ERGEBNISSE $\text{LA}_3\text{GA}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{LA}_3\text{GA}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ UND $\text{LA}_3\text{GA}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, OBEN: REFLEXIONSMESSUNG; LINKS: ABSORPTIONSMESSUNG, RECHTS: EMISSIONSMESSUNG. REPRINTED WITH PERMISSION OF THE JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS ¹⁷⁷	48
ABBILDUNG 25: PROBEN VON $\text{LA}_3\text{GA}_5\text{SiO}_{14}:\text{EU}$ 20%, $\text{LA}_3\text{GA}_5\text{GEO}_{14}:\text{EU}$ 20% UND $\text{LA}_3\text{GA}_5\text{TIO}_{14}:\text{EU}$ 20% NACH DER HOCHTEMPERATURSYNTHESE; OBEN: TAGESLICHT UND UNTEN: LICHT MIT $\lambda = 405 \text{ NM}$	50
ABBILDUNG 26: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME VON A) $\text{LA}_3\text{GA}_5\text{SiO}_{14}$, B) $\text{LA}_3\text{GA}_5\text{GEO}_{14}$, C) $\text{LA}_3\text{GA}_5\text{TIO}_{14}$; BLAU: EXPERIMENTELLE MESSUNGEN, SCHWARZ: REFERENZDATEN.	51
ABBILDUNG 27: AUFTRAGUNG DER ELEMENTARZELLENVOLUMINA GEGEN DIE EU^{3+} -KONZENTRATION. DIE FEHLERBALKEN BEFINDEN SICH INNERHALB DER DATENPUNKTE.	53
ABBILDUNG 28: REFLEXIONSSPEKTREN VON A) LGSI:EU 0 - 20%, B) LGGE:EU 0 - 20% UND C) LGTI:EU 0 - 20%. DIE SPEKTREN BESITZEN EINEN VERTIKALEN VERSATZ VON 0,4 EINHEITEN.	54
ABBILDUNG 29: BESTIMMUNG DER FUNDAMENTALEN ABSORPTION FÜR LGSI MIT ZUGEHÖRIGER BERECHNUNG.	55
ABBILDUNG 30: REFLEXIONSSPEKTREN VON MIT 20% EU DOTIERTEM LGSI, LGGE UND LGTI.	56
ABBILDUNG 31: EMISSIONSSPEKTREN VON 20% DOTIERTEM LGSI, LGGE UND LGTI ANGEREGT MIT A) 300 NM UND C) 394 NM BEI RAUMTEMPERATUR. DIE VERGRÖßERUNG B) UND D) ZEIGEN DEN $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ - ÜBERGANG.	57
ABBILDUNG 32: EMISSIONSSPEKTREN GEMESSEN VON 77 BIS 500 K WOBEI A) LGSI:20% EU, ANGEREGT IM CT-ÜBERGANG; B) LGSI:20% EU, ANGEREGT IM 4F-ÜBERGANG; C) LGGE:20% EU, ANGEREGT IM CT- ÜBERGANG; D) LGGE:20% EU, ANGEREGT IM 4F-ÜBERGANG; E) LGTI:20% EU, ANGEREGT IM CT- ÜBERGANG UND F) LGTI:20% EU, ANGEREGT IM 4F-ÜBERGANG.....	63
ABBILDUNG 33: DARSTELLUNG DER EMISSIONSINTENSITÄT VON LGSI:EU ³⁺ 20%, LGGE:EU ³⁺ 20% UND LGTI:EU ³⁺ 20% GEGEN DIE TEMPERATUR ANGEREGT BEI A) 300 NM UND B) 394 NM.	64

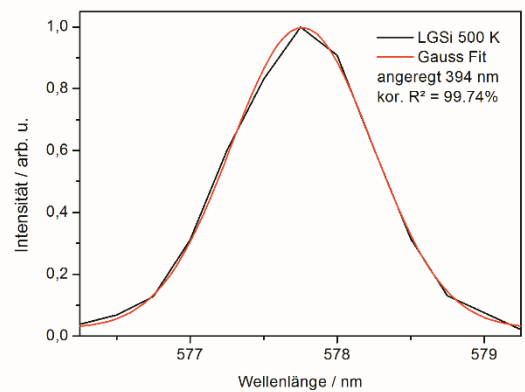
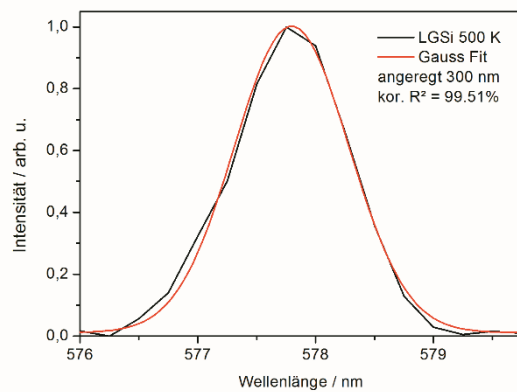
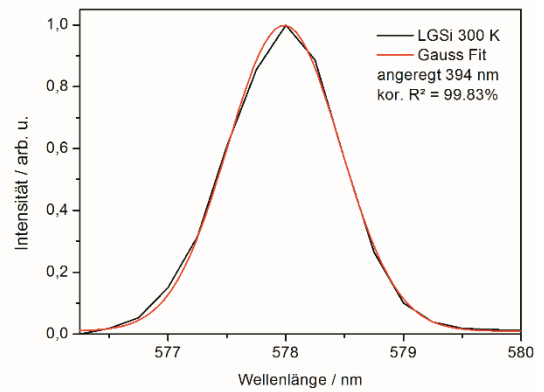
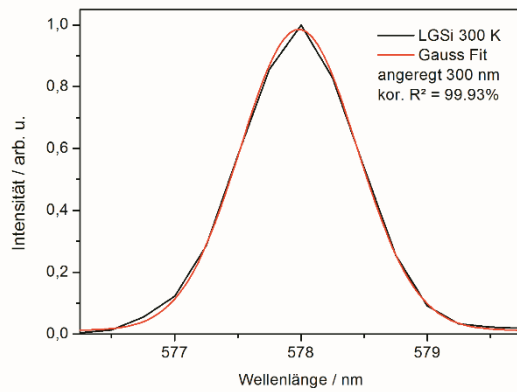
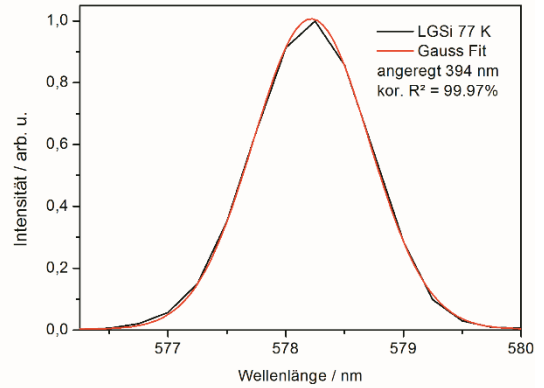
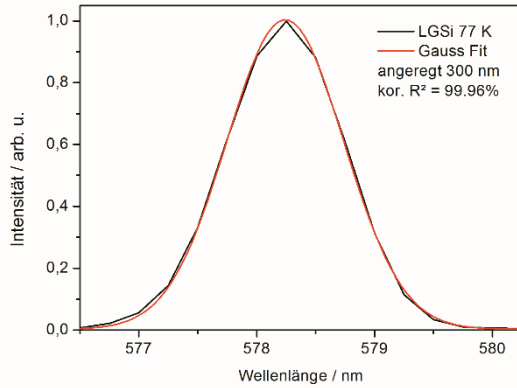
ABBILDUNG 34: KONFIGURATIONSKOORDINATIONS DIAGRAMME VON A) LGSi:EU, B) LGGE:EU UND C) LGTI:EU.		65
ABBILDUNG 35: ANREGUNGSSPEKTREN VON LGSi:EU 20%, LGGE:EU 20% UND LGTI:EU 20% MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN ÜBERGÄNGEN GEMESSEN BEI RT, WOBEI DIE BLAUEN PFEILE DIE ANREGUNG VON 7F_0 UND DIE VIOLETTEN PFEILE DIE ANREGUNG VON 7F_1 DARSTELLEN.		66
ABBILDUNG 36: A) ANREGUNGSSPEKTREN VON LGSi:EU ³⁺ 20%, LGGE:EU ³⁺ 20% UND LGTI:EU ³⁺ 20% GEMESSEN BEI 77 K MIT NORMIERUNG IN ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. B) AUSSCHNITT DER ANREGUNGSSPEKTREN MIT NORMIERUNG IM MAXIMUM DER CT-BANDEN.		68
ABBILDUNG 37: ANREGUNGSSPEKTREN GEMESSEN BEI 77 UND 500 K VON (A) LGSi:EU ³⁺ 20%, (B) LGGE: EU ³⁺ 20% UND (C) LGTI: EU ³⁺ 20%, NORMIERT IN ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. (D) TEMPERATURABHÄNGIGE MAXIMA DER CHARGE-TRANSFER-ABSORPTIONEN.		69
ABBILDUNG 38: AUFTRAGUNG DER CT-POSITION IN ABHÄNGIGKEIT VON EU ³⁺ -KONZENTRATION IN LGSi:EU X%, LGGE:EU X% UND LGTI:EU X%, ($0 \leq X \leq 35$).		71
ABBILDUNG 39: MESSUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGEN ABKLINGZEITEN NACH ANREGUNG IM CT VON (A) LGSi:EU ³⁺ 20%, (C) LGGE:EU ³⁺ 20%, (E) LGTI:EU ³⁺ 20% UND 4F VON (B) LGSi:EU ³⁺ 20%, (D) LGGE:EU ³⁺ 20%, (F) LGTI:EU ³⁺ 20%.		72
ABBILDUNG 40: MESSUNGEN DER INTERNEN UND EXTERNEN QUANTENAUSBEUTEN VON LGSi:EU, LGGE:EU UND LGTI:EU ANGEREGT DURCH 270 NM (B, D) UND 385 NM (A, C).		74
ABBILDUNG 41: EMISSIONSSPEKTRUM DER BLAUMESSUNG EINER BEI 394 NM EMITTIERENDEN LED (ROT) UND DERSELBEN LED, NACHDEM LGSi:EU AUFGETRAGEN WURDE (SCHWARZ).		75
ABBILDUNG 42: FOTOGRAFIE EINER LEEREN BEI 395 NM EMITTIERENDEN LED (LINKS), EINER MIT SLURRY BEFÜLLTEN (MITTE) UND EINE MIT 405 NM BESTRAHLTEN, BEFÜLLTEN LED (RECHTS).		75
ABBILDUNG 43: EMISSIONSSPEKTREN VON LGSi:EU 20%, LGGE:EU 20% UND LGTI:EU 20% IN EINER BEI 395 NM EMITTIERENDEN LED MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN FARBPUNKTEN.		76
ABBILDUNG 44: CIE 1931-DIAGRAMM MIT DEN MARKIERTEN FARBPUNKTEN DER EU ³⁺ -AKTIVIERTEN LANGASITE LGSi, LGGE UND LGTI.		77
ABBILDUNG 45: LANGASITE LGSN:EU 20%, LGHF:EU 20% UND LGZR:EU 20% NACH DER SYNTHESE BEI TAGESLICHT (OBEN) UND BEIM BESTRAHLEN MIT EINER BEI 405 NM EMITTIERENDEN TASCHENLAMPE (UNTEN).		79
ABBILDUNG 46: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME VON A) $La_3Ga_5SNO_{14}$, B) $La_3Ga_5HFO_{14}$ UND C) $La_3Ga_5ZRO_{14}$ BLAU: MESSUNGEN, SCHWARZ: REFERENZDATEN ¹⁴⁹		80
ABBILDUNG 47: ELEMENTARZELLVOLUMINA GEGEN DIE EU ³⁺ -KONZENTRATION VON LGSN, LGHF UND LGZR. DIE FEHLERBALKEN BEFINDEN SICH INNERHALB DER DATENPUNKTE.		81
ABBILDUNG 48: DIFFUSE REFLEXIONSSPEKTREN UNDOTIERTER UND MIT EU ³⁺ DOTIERTER VERBINDUNGEN A) LGSN, B) LGHF UND C) LGZR. DIE SPEKTREN WURDEN MIT EINEM VERSATZ VON 0,4 IN Y-RICHTUNG AUFGETRAGEN.		83
ABBILDUNG 49: VERGLEICH DER DIFFUSEN REFLEXIONSSPEKTREN VON MIT 20% EU DOTIERTEN LGSN, LGHF UND LGZR.		84

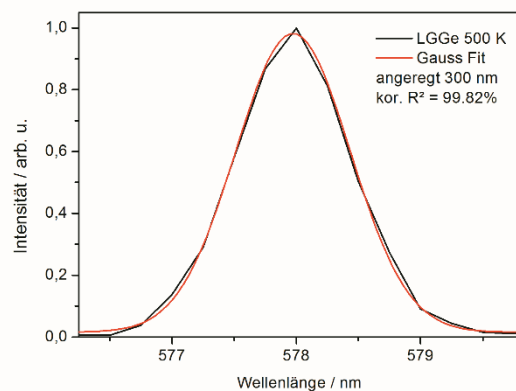
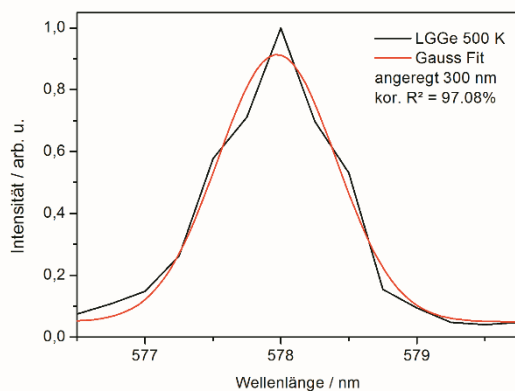
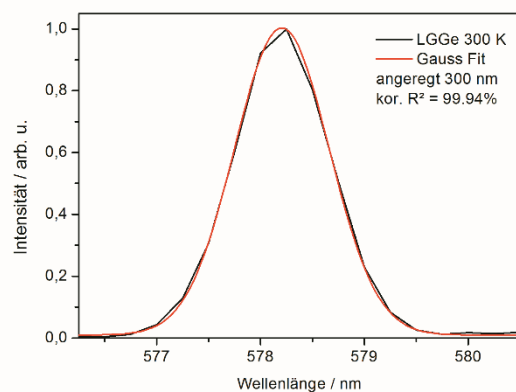
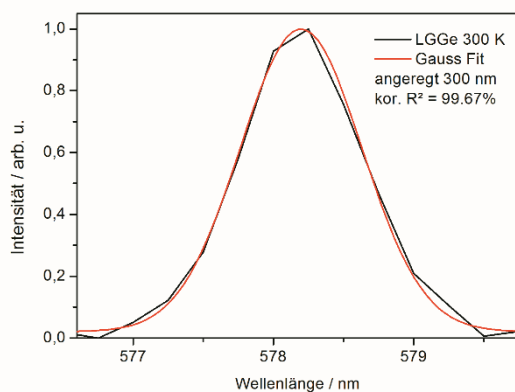
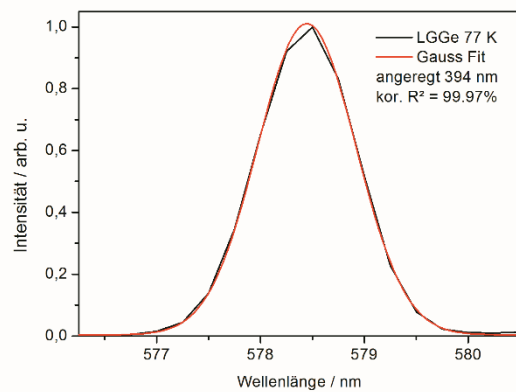
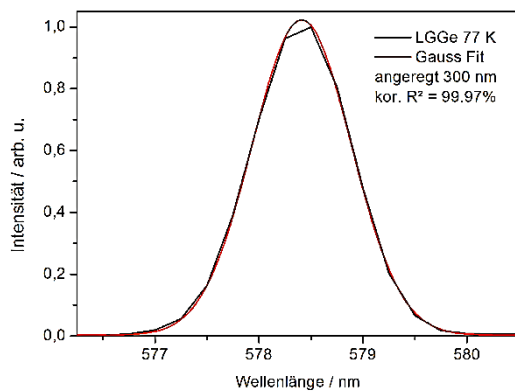
ABBILDUNG 50: EMISSIONSSPEKTREN VON LGSN:EU, LGHF:EU UND LGZR:EU ANGEREGT BEI A) 300 NM (CT) UND B) 394 NM (4F-4F).....	85
ABBILDUNG 51: EMISSIONSSPEKTREN, TEMPERATURABHÄNGIG GEMESSEN VON 77 BIS 500 K WOBEI A) LGSN:20% EU, ANGEREGT IM CT; B) LGSN:20% EU, ANGEREGT IM 4F-ÜBERGANG; C) LGHF:20% EU, ANGEREGT IM CT; D) LGHF:20% EU, ANGEREGT IM 4F-ÜBERGANG; E) LGZR:20% EU, ANGEREGT IM CT UND F) LGZR:20% EU, ANGEREGT IM 4F-ÜBERGANG.....	90
ABBILDUNG 52: PROZENTUALE, INTEGRIERTE INTENSITÄTEN DER EMISSIONEN VON LGSN:EU ³⁺ 20%, LGHF:EU ³⁺ 20% UND LGZR:EU ³⁺ 20% GEGEN DIE TEMPERATUR ANGEREGT BEI A) 300 NM UND B) 394 NM.....	91
ABBILDUNG 53: KONFIGURATIONSKOORDINATIONSDIAGRAMME VON A) LGZR:EU, B) LGHF:EU UND C) LGSN:EU.....	92
ABBILDUNG 54: ANREGUNGSSPEKTREN VON LGSN:EU ³⁺ 20%, LGHF:EU ³⁺ 20% UND LGZR:EU ³⁺ 20% AUFGENOMMEN BEI RAUMTEMPERATUR MIT ÜBERSICHT DER ENTHALTENEN ÜBERGÄNGE, WOBEI DIE BLAUEN PFEILE DIE ANREGUNG VON ⁷ F ₀ UND DIE VIOLETTEN PFEILE DIE ANREGUNG VON ⁷ F ₁ DARSTELLEN.....	93
ABBILDUNG 55: A) ANREGUNGSSPEKTREN VON LGSN:EU ³⁺ 20%, LGHF:EU ³⁺ 20% UND LGZR:EU ³⁺ 20% GEMESSEN BEI 77 K MIT NORMIERUNG IN ⁷ F ₀ → ⁵ L ₆ . B) AUSSCHNITT DER ANREGUNGSSPEKTREN MIT NORMIERUNG IM MAXIMUM DER CTS.	95
ABBILDUNG 56: A) MAXIMA DER CHARGE-TRANSFER-ABSORPTIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. B) AUFTRAGUNG DER POSITION DES CT-BANDES IN ABHÄNGIGKEIT MIT DER EU ³⁺ -KONZENTRATION FÜR LGSN:EU X%, LGHF:EU X% UND LGZR:EU X%.	96
ABBILDUNG 57: TEMPERATURABHÄNGIGE ABKLINGZEITEN NACH ANREGUNG IM CT-ÜBERGANG VON (A) LGSN:EU ³⁺ 20%, (C) LGHF:EU ³⁺ 20%, (E) LGZR:EU ³⁺ 20% UND 4F VON (B) LGSN:EU ³⁺ 20%, (D) LGHF:EU ³⁺ 20%, (F) LGZR:EU ³⁺ 20%.....	97
ABBILDUNG 58: INTERNE UND EXTERNE QUANTENAUSBEUTEN VON LGSN:EU X%, LGHF:EU X% UND LGZR:EU X% ANGEREGT DURCH 270 NM (A,B) UND 385 NM (B, D)	98
ABBILDUNG 59: EMISSIONSSPEKTREN VON LGSN:EU 20%, LGHF:EU 20% UND LGZR:EU 20% IN EINER 395 NM EMITTIERENDEN LED MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN FARBPUNKTEN.....	100
ABBILDUNG 60: CIE 1931-DIAGRAMM MIT DEN MARKIERTEN FARBPUNKTEN DER EU ³⁺ -AKTIVIERTEN LANGASITE LGSN, LGHF UND LGZR.....	101
ABBILDUNG 61: ÜBERSICHT EINIGER PARAMETER, DIE BEI OXIDSULFIDSYNTHESEN VARIERT WURDEN. ..	104
ABBILDUNG 62: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON LANH ₄ (SO ₄) ₂ , BLAU: EXPERIMENTELLE DATEN, GRAU: REFERENZDATEN ²³⁸	105
ABBILDUNG 63: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERSUCHSAUFBAUS FÜR SYNTHESEN SCHWEFELHALTIGER LANGASITE.....	106
ABBILDUNG 64: PRODUKTE DER UMSETZUNG ZU SCHWEFELHALTIGEN LANGASITEN	106

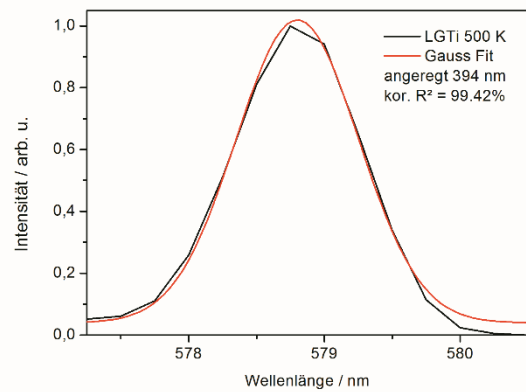
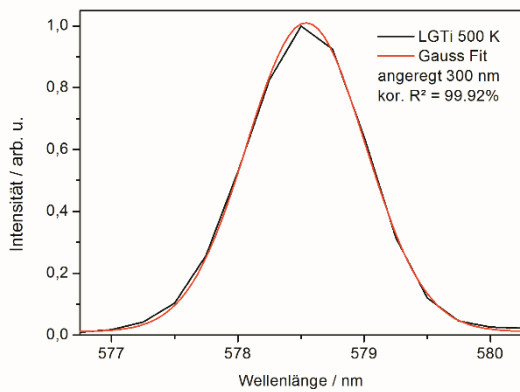
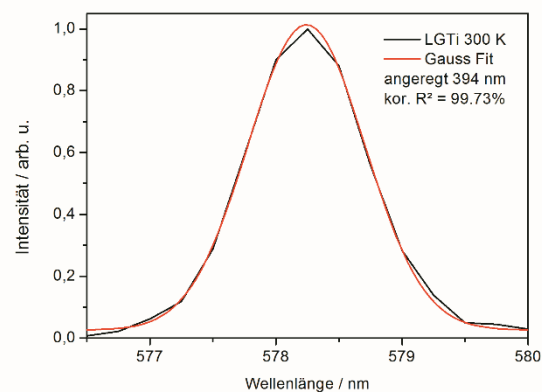
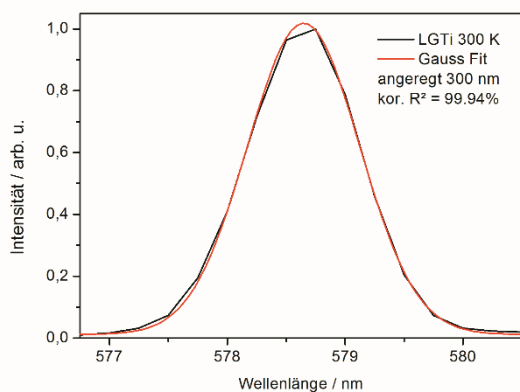
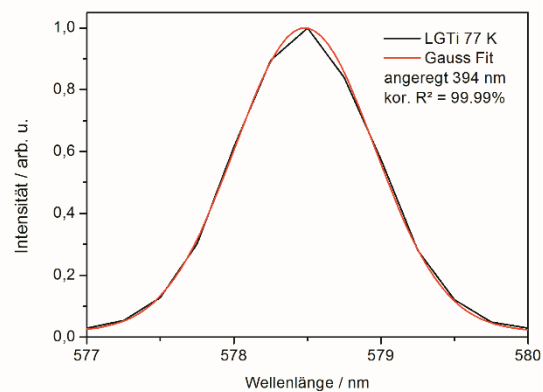
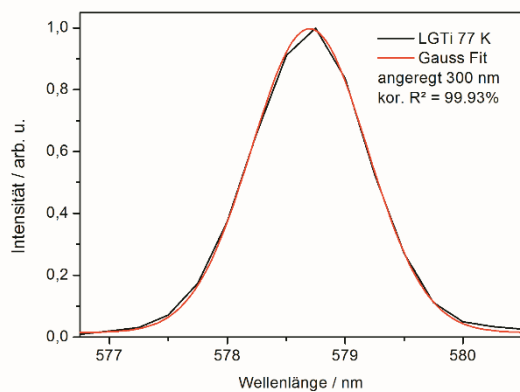
ABBILDUNG 65: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME VON A) OS-LGSI:EU 10% (BLAU) UND REFERENZ (LGSI) ¹⁴⁹ (GRAU), B) OS-LGZR:EU 10% (BLAU), REFERENZ (LGZR) ¹⁴⁹ (GRAU) UND REFERENZ (La ₂ Zr ₂ O ₇) ²³⁹ (DUNKELGRÜN).....	107
ABBILDUNG 66: OS-LGSI:EU 10% UND OS-LGZR:EU 10% BEI TAGESLICHT, BEI BESTRAHLEN MIT LICHT UNTERSCHIEDLICHER WELLENLÄNGEN (365 NM, 405 NM).	109
ABBILDUNG 67: REFLEXIONSSPEKTREN VON UNDOTIERTEN OS-LGSI, OS-LGZR, LGSI UND LGZR SOWIE MIT 10% EU ³⁺ AKTIVierten OS-LGSI, OS-LGZR, LGSI UND LGZR.....	110
ABBILDUNG 68: ANREGUNGS- UND EMISSIONSSPEKTREN GEMESSEN BEI RAUMTEMPERATUR VON A) LGSI:EU 10% UND OS-LGSI:EU 10% UND B) LGZR:EU 10% UND OS-LGZR:EU 10%.	111
ABBILDUNG 69: SEMIQUANTITATIVE KONFIGURATIONSKOORDINATIONS DIAGRAMME VON OS-LGSI:EU.	112
ABBILDUNG 70: REM-AUFNAHMEN UND ZUSAMMENSETZUNG VON UNDOTIERTEN A) OS-LGSI UND B) OS-LGZR.	113
ABBILDUNG 71: A) REM-AUFNAHMEN VON OS-LGZR, B) ELEMENTVERTEILUNG VON SAUERSTOFF UND C) SCHWEFEL.....	113
ABBILDUNG 72: ÜBERSICHT DER VARIATION BEI OXIDNITRIDSYNTHESEN.....	116
ABBILDUNG 73: PRODUKTE DER AMMONOLYSE VON LGSI:EU 20% (NUMMER 1-10) MIT BEDINGUNGEN, FOTOS BEI TAGESLICHT UND NACH ANREGUNG MIT EINER BEI 365 NM EMITTIERENDEN LAMPE, RECHTS: REAKTIONSVERGLEICHSPROBE OHNE AMMONOLYSE.	117
ABBILDUNG 74: PRODUKTE DER AMMONOLYSE VON A) LGGE:EU 20%, B) LGTI:EU 20% UND C) LGGE:EU 20% MIT BEDINGUNGEN, FOTOS BEI TAGESLICHT UND NACH ANREGUNG MIT EINER BEI 365 NM EMITTIERENDEN LAMPE.....	118
ABBILDUNG 75: PRODUKTE DER AMMONOLYSE VON A) LGHF:EU 20% UND B) LGZR:EU 20% MIT BEDINGUNGEN, FOTOS BEI TAGESLICHT UND NACH ANREGUNG MIT EINER BEI 365 NM EMITTIERENDEN LAMPE.....	118
ABBILDUNG 76: SAUERSTOFF- UND STICKSTOFF-GEHALT IN MASSENPROZENT DER ON-LGSI:EU-PROBEN.	119
ABBILDUNG 77: SAUERSTOFF- UND STICKSTOFF-GEHALT IN MASSENPROZENT VON A) ON-LGGE:EU UND B) LGTI:EU	119
ABBILDUNG 78: SAUERSTOFF- UND STICKSTOFF-GEHALT IN MASSENPROZENT VON A) ON-LGHF:EU UND B) LGZR:EU.	120
ABBILDUNG 79: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME VON A) ON-LGSI:EU 20% (NR. 2), B) ON-LGGE:EU 20% (NR. 1), C) ON-LGTI:EU (NR. 2), D) ON-LGSN:EU 20% (NR. 2), E) ON-LGHF:EU 20% (NR. 1) UND F) ON-LGZR:EU 20% (NR. 2); BLAU: MESSUNGEN, SCHWARZ: GEMESSENE MIT 20% DOTIERTE, REIN OXIDISCHE LANGASITE, GRÜN: REFLEXLAGEN VON EU ₂ Sn ₂ O ₇ ²⁵⁷ , ROT: REFLEXLAGEN VON LAGAO ₃ ²⁵⁸	121
ABBILDUNG 80: REFLEXIONSSPEKTREN VON NITRIDierten PHASEN MIT LANGASIT-STRUKTUREN.	122
ABBILDUNG 81: NORMIERTE ANREGUNGS- UND EMISSIONSSPEKTREN VON A) ON-LGSI:EU, ON-LGGE:EU, ON-LGTI:EU UND B) ON-LGHF:EU, LGZR:EU.....	123

7 Anhang

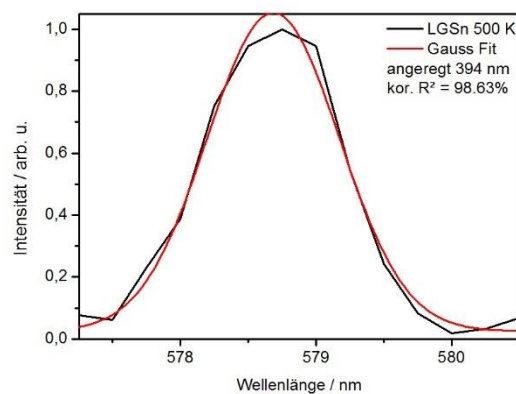
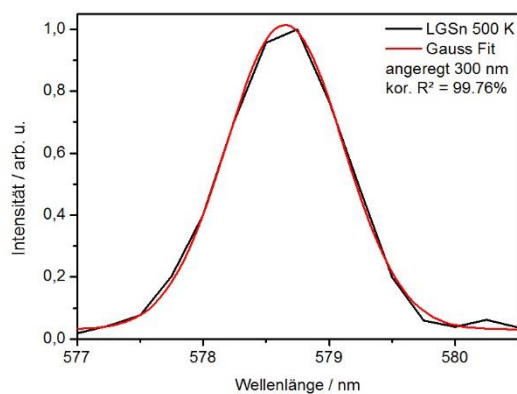
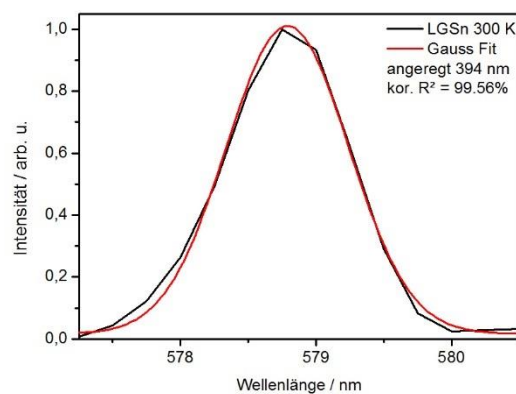
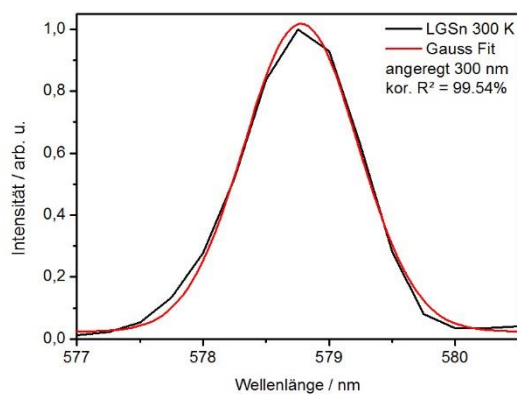
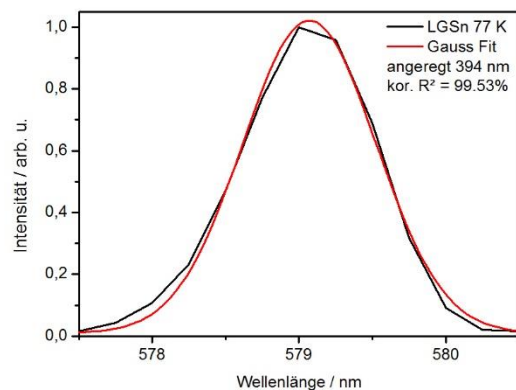
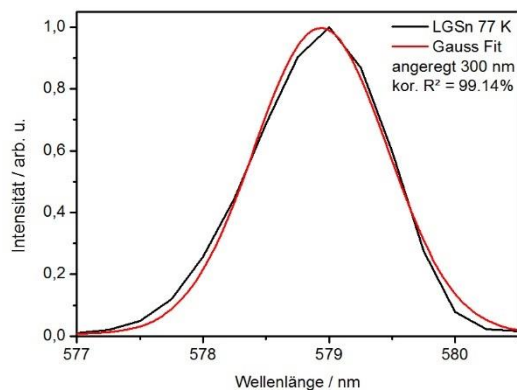
7.1 Gauß-Anpassungen der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionsübergänge von 20% Eu dotiertem LGSi, LGGe und LGTi

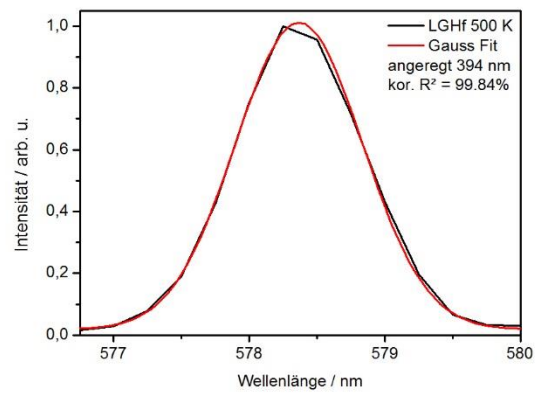
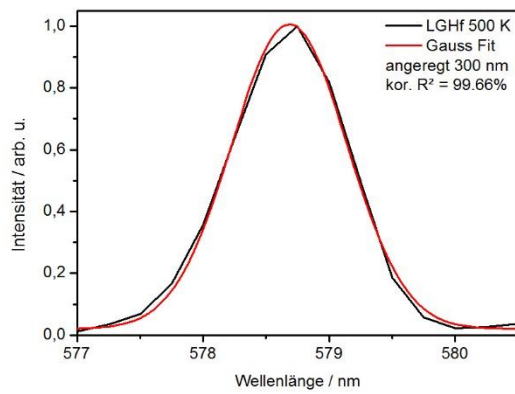
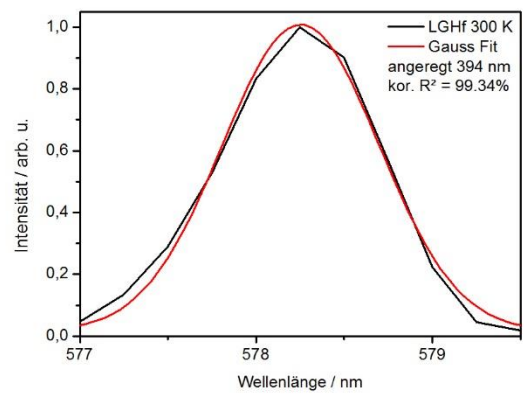
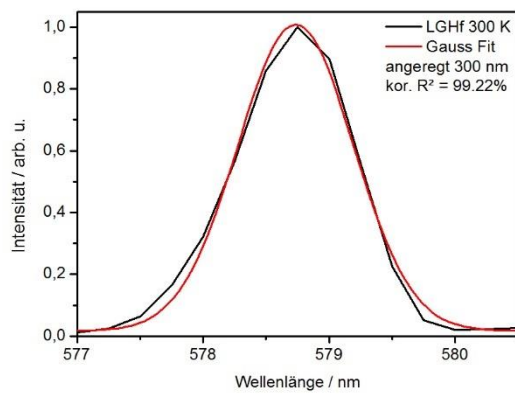
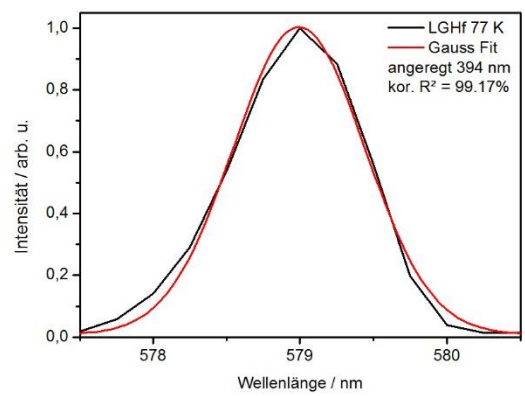
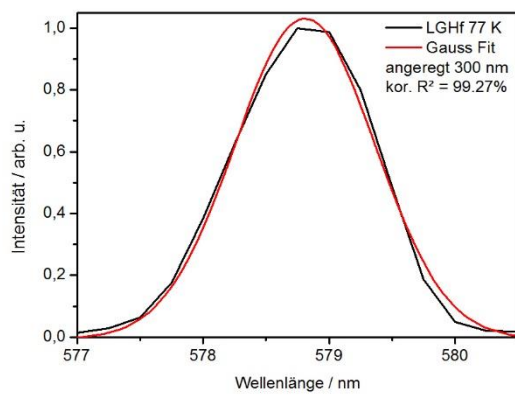


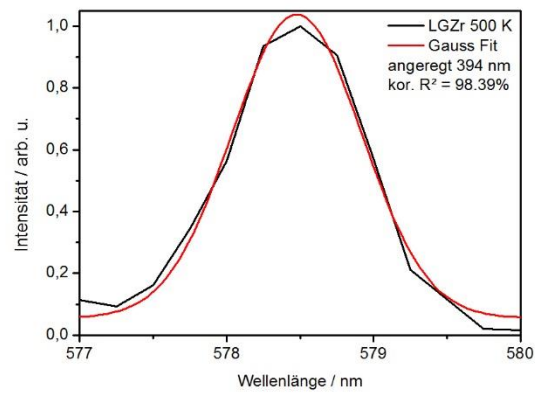
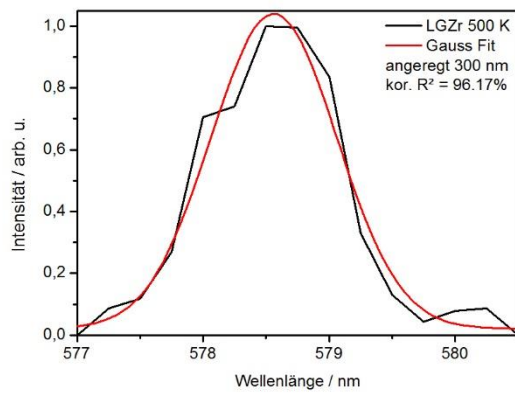
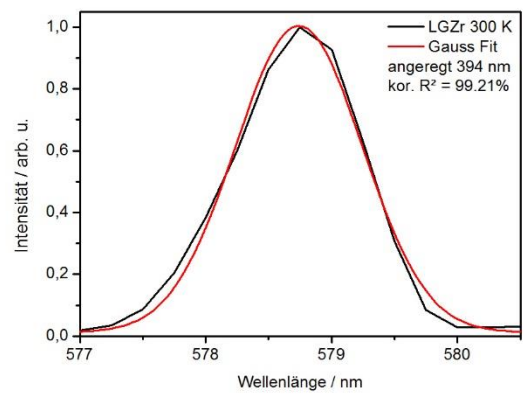
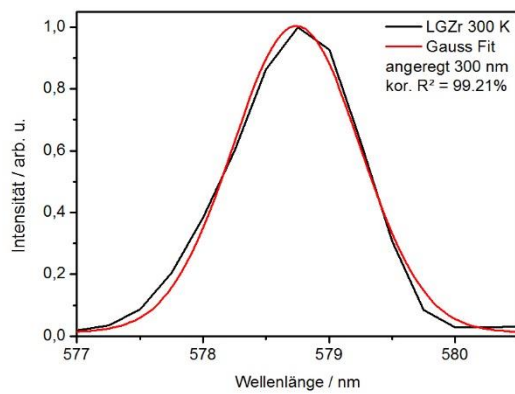
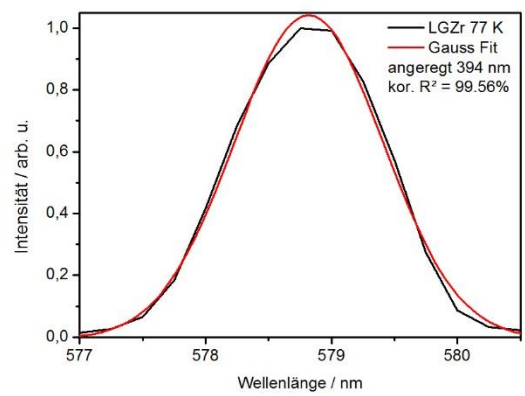
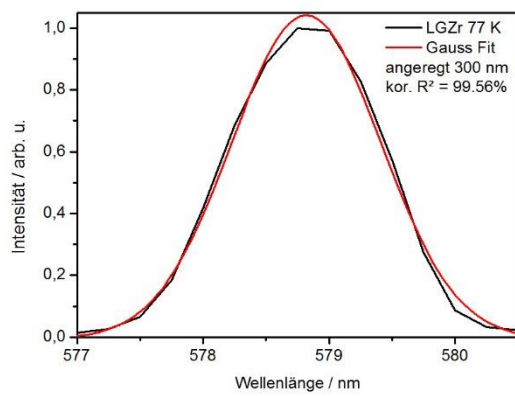




7.2 Gauß-Anpassungen der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionsübergänge von 20% Eu dotiertem LGSn, LGHf und LGZr







Annemarie Reinhardt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

.....

Annemarie Reinhardt

Annemarie Reinhardt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....

.....

Annemarie Reinhardt

Annemarie Reinhardt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

.....

.....

Annemarie Reinhardt